

Utjecaj defekata na transportna svojstva nanovrpce monosloja germanij-sulfida

Jaram, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Electrical Engineering and Computing / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:168:740299>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

[FER Repository - University of Zagreb Faculty of Electrical Engineering and Computing repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

DIPLOMSKI RAD br. 75

**UTJECAJ DEFEKATA NA TRANSPORTNA SVOJSTVA
NANOVRPCI MONOSLOJA GERMANIJ-SULFIDA**

Josip Jaram

Zagreb, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

DIPLOMSKI RAD br. 75

**UTJECAJ DEFEKATA NA TRANSPORTNA SVOJSTVA
NANOVRPCI MONOSLOJA GERMANIJ-SULFIDA**

Josip Jaram

Zagreb, lipanj 2024.

DIPLOMSKI ZADATAK br. 75

Pristupnik: **Josip Jaram (0036524552)**
Studij: Elektrotehnika i informacijska tehnologija
Profil: Elektronika
Mentor: izv. prof. dr. sc. Mirko Poljak

Zadatak: **Utjecaj defekata na transportna svojstva nanovrpca monosloja germanij-sulfida**

Opis zadatka:

Dati pregled transportnih svojstava dvodimenzionalnih (2D) materijala i njihovih nanovrpca te njihove primjenjivosti u nanoelektronici s naglaskom na problematiku kristalnih defekata. Opisati dobivanje atomističkog Hamiltonijana s uključenim kristalnim defektima iz wannieriziranih ab initio (DFT) izračuna strukture energijskih vrpca. Opisati formalizam Greenovih funkcija izvan ekvilibrija (engl. non-equilibrium Green's function, NEGF) za kvantnotransportne simulacije nanovrpca monosloja germanij-sulfida (engl. GeS nanoribbon, GeSNR). Implementirati NEGF simulator GeSNR-ova s kristalnim defektima koji uključuju vakancije i rubne defekte. Analizirati energijski ovisne kvantne transmisijske funkcije, vodljivost elektrona i šupljina te transportni zabranjeni pojas energija u ovisnosti o postotku vakancija i rubnih defekata. Analizirati usrednjene vrijednosti i statističko rasipanje parametara GeSNR-ova s defektima. Odrediti vrijednosti prihvatljivih postotaka defekata za primjene GeSNR-ova u nanoelektroničkim elementima.

Rok za predaju rada: 28. lipnja 2024.

Velike zahvale mentoru, izv. prof. dr. sc. Mirku Poljaku i doktorandu Mislavu Matiću na usmjeravanju i poticanju profesionalnog razvoja kroz završetak preddiplomskog studija te daljnjem razvoju i suradnji na diplomskom studiju. Zahvale idu i članovima najbliže obitelji i svim dragim osobama koje su bile sa mnom na putu do završetka studija.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. 2D materijali	3
2.1. Razvoj i primjena u tehnologiji	3
2.2. Monosloj germanij-sulfida	5
3. Defekti kristalne rešetke	7
4. Metodologija	10
4.1. Koherentni kvantni transport	10
4.2. Dobivanje atomističkih hamiltonijana nanovrpca	12
4.3. Algoritam nasumičnog generiranja defekata	15
4.4. Statistička obrada rezultata	17
5. Rezultati i diskusija	19
5.1. Struktura energijskih vrpca	19
5.2. Idealna transmisija nanovrpca	20
5.3. Utjecaj vakancija na transportna svojstva	22
5.3.1. Utjecaj vakancija na transmisiju	22
5.3.2. Utjecaj vakancija na transportni zabranjeni pojas	26
5.3.3. Utjecaj vakancija na vodljivost elektrona	28
5.3.4. Utjecaj vakancija na vodljivost šupljina	31
5.4. Utjecaj rubnih defekata na transportna svojstva	34
5.4.1. Utjecaj rubnih defekata na transmisiju	34
5.4.2. Utjecaj rubnih defekata na transportni zabranjeni pojas	38
5.4.3. Utjecaj rubnih defekata na vodljivost elektrona	40
5.4.4. Utjecaj rubnih defekata na vodljivost šupljina	43
6. Zaključak	46
Literatura	47

1. Uvod

Korištenje 2D materijala kroz razvoj atomističkih struktura poput nanovrpce svoju svrhu pronalazi u vidu sve veće potrebe za ekstremnim skaliranjem poluvodičkih komponenti čije dimenzije u modernim 3 nm tehnološkim čvorovima dosežu nepremostive fizikalne granice. Posljednjih 60-ak godina razvoj tehnologije i potreba za sve većim brojem poluvodičkih komponenti na integriranim čipovima ostvarile su niz novotvorina poput ultra tankih tranzistora (engl. *ultrathin body*, UTB), FinFET-ova (engl. *fin field-effect transistor*), nanožica i nanolistova. Razvoj arhitekture i topologije poluvodičkih elemenata bio je popraćen i razvojem procesa integracije poluvodiča poput naprezanja materijala (engl. *strain*), razvoja dielektrika s velikim konstantama relativne permeabilnosti (engl. *high-k dielectrics*), razvoja tehnologije silicija na izolatoru (engl. *silicon on insulator*, SOI), izuma heterostruktura (engl. *heterostructures*) i brojnih drugih [5].

Usprkos sve boljim performansama modernih tranzistora, razvoj današnjih poluvodičkih struktura dosegao je atomističke i fizikalne granice. Duljine najmanjih litografskih struktura su postale razmjerne dimenzijama kristalne rešetke poluvodičkih materijala. Moduliranje i upravljanje elektronskim i transportnim svojstvima na takvim dimenzijama postaje teško izvedivo. Problem dodatno predstavlja sve veća potreba za bržim tranzistorima, manjom potrošnjom energije te većom kompaktnosti i rezoluciji koju današnji procesi i tehnologija neće moći pratiti u skoroj budućnosti. Zahtjevi industrije na efikasnost elektroničkih elemenata, snagu i brzinu digitalnog preklapanja postaju sve veći, frekvencije modernih telekomunikacijskih sustava zahtijevaju više frekvencije rada i šire pojaseve radi rasterećenja spektra, koji je zasićen na nižim frekvencijama. Razvoj umjetne inteligencije (engl. *artificial intelligence*, AI), autonomne vožnje, kvantnih računala te svemirskih tehnologija su samo jedni od primjera domena u kojima bi se razvijala integracija novotkrivenih "kvazi" jedno-atomskih slojeva materijala. Najzastupljeniji proces proizvodnje modernih metal-oksid-poluvodičkih tranzistora (engl. *complementary metal-oxide semiconductor technology*, CMOS), uz upotrebu današnjih bipolarnih tranzistora (germanij, indij, arsen) za izradu senzora (fotodiode) i pojačala snage u brojnim mobilnim i ostalim uređajima, ne predstavlja dovoljan izvor za razvoj budućih tehnoloških generacija [20].

Predstavljeno je više smjerova za buduće naraštaje brzih sklopova i integriranih struktura, gdje implementacija 2D materijala kao gradivnih komponenti predstavlja potencijalno novo rješenje ka uspješnijem 3D integriranom dizajnu (engl. *three-dimensional integrated circuit*, 3D-IC). Uporabom takvih materijala otvaraju se novi okviri i područja istraživanja kvantnih fenomena koja zahtijevaju puno širu međusobnu znanstvenu suradnju [37]. Početci detaljnijih istraživanja 2D materijala datiraju iz 2004. i 2005. godine zahvaljujući radu istraživačke grupe na Sveučilištu u Manchesteru na uspješnoj izolaciji grafena. Izolirani grafen predstavlja "jedno-atomski" sloj atoma ugljika povezanih u heksagonalnu kristalnu strukturu. Takav pothvat je opovrgnuo ustaljene hipoteze o termodinamičkoj nestabilnosti 2D kristala koja proizlazi iz niske temperature topljivosti uzrokovane ekstremno tankim debljinama takvih materijala [15]. Posljedično je otkriven velik broj drugih vrsta 2D materijala čija svojstva nisu još u potpunosti istražena, a potencijalno skrivaju brojne tehnološke primjene te predstavljaju "opipljivi opis" fizike čvrstog stanja. Kvantni fenomeni, čije postojanje nije bilo vidljivo u poluvodičkome svijetu, sve do otkrića heterospojeva i naprednih topologija, postaju „taktilni“ i mogu se modelirati, testirati, a zatim i primijeniti u stvarnim elektronskim strukturama.

U ovom diplomskom radu predstavljen je opis metode i rezultata analize koherentnog kvantnog transporta na primjeru nanovrpce monosloja germanij-sulfida (engl. *germanium-sulfide nanoribbons*, GeSNR). Usporedno su analizirane idealne nanovrpce i nanovrpce s prisutnošću dvaju tipova defekata kristalne rešetke: vakancije i rubni defekti. Ideja takvog pristupa je ukazati na utjecaj defekata na transportna svojstva GeS nanovrpce i pronaći prihvatljive tehnološke granice proizvodnih procesa modernih 2D materijala. Primijenjen je formalizam Greenovih funkcija izvan ravnoteže (engl. *non-equilibrium Green's function*, NEGF) i maksimalno lokalizirani wannierizirani hamiltonijani (engl. *maximally localized Wannier function Hamiltonians*) prilikom izračuna transmisije u GeS nanovrpce između dvaju idealnih kontakata. Konačna motivacija za korištenje GeS nanovrpce, u diplomskome radu, je izrada tranzistora s efektom polja koji su cijelom površinom prekriveni upravljачkom elektrodom (engl. *gate-all-around field-effect transistor*, GAA FET) [28, 5]. Korištenje GAA FET tranzistora zamjenjuje rad modernih FinFET-ova u naprednijim tehnološkim čvorovima, ispod 5 nm. Uspješna implementacija GAA FET-ova korištenjem GeS nanovrpce kao kanala potencijalno otvara vrata boljem skaliranju i otklanjanju problema kratkih kanala u današnjim silicijskim poluvodičima.

2. 2D materijali

2.1. Razvoj i primjena u tehnologiji

Strukture 2D materijala, "jednoslojnih" atomskih ravnina, sadrže brojne skupine i podvrste, no u radu će naglasak biti na pregledu onih skupina sa zanimljivim elektronskim svojstvima. Od najvažnijih skupina važno je napomenuti onu u kojoj se nalaze prvo-otkriveni grafen i heksagonalni borov nitrid (BN) radi identične međusobne kristalne strukture. Iduću skupine čine, danas često istraživani, dihalkogenidi prijelaznih metala (engl. *transition metal dichalcogenides*, TMD) poput: MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, i drugih. Uz veće skupine zanimljivo je i spomenuti 2D materijale poput fosforena („jednoatomni“ sloj crnog fosfora) i *Xenes* materijale: jedno-atomni slojevi *Si*, *Ge*, *Sn*, *Sb*, *Bi* i drugih materijala [37]. Danas postoji širok spektar 2D materijala za koje se pretpostavlja mogućnost postojanja, dobivena naprednim fizikalnim izračunima i čija su svojstva javno dostupna u sve većem broju baza postojećih 2D materijala, poput projekta C2DB (engl. *Computational 2D Materials Database*). Navedeni projekt je sponzoriran od strane Danskog nacionalnog istraživačkog centra (engl. *Danish National Research Foundation's Center for Nanostructured Graphene*, CNG) i Europskog istraživačkog vijeća (engl. *European Research Council*, ERC) [17, 16].

Unatoč uložnim velikim naporima brojnih istraživačkih grupa i pronađenim brojnim resursima, razvoj 2D materijala nije zaživio pravi vrhunac ostavljajući dosta prostora za dublje i kompleksnije analize elektronskih svojstava materijala čije je postojanje dokazano te koji su uspješno sintetizirani u suvremenim laboratorijima [20]. Ne čudi ni sve veća zainteresiranost "velikih igrača", poput Intela, IBM-a, TSMC-a te Samsunga, u utrci za pronalaskom materijala kojeg karakterizira "savršen spoj" elektronskih svojstava i lakoće integracije u proizvodnim procesima. Intel je prošle godine na konferenciji IEDM o elektroničkim elementima (engl. *IEEE International Electron Devices Meeting, 2023.*, IEDM) uzbrkao javnost o uspješnom sintetiziranju prvih prototipa: 2D TMD pMOS tranzistora proizvedenog na 300 mm waferu i GAA 2D TMD pMOS tranzistora (engl. *gate-all-around*) [12, 29]. Par godina prije, sredinom 2020., istraživači sa tehnološkog instituta u Samsungu (engl. *Samsung Advanced Institute of Technology*, SAIT) su objavili uspješnu sintezu amorfne borovog nitrida (a-BN), koje je prethodilo brojnim uspješnim radovima na razvoju grafenskih tranzistora [18].

Zainteresiranost za integracijom 2D materijala u modernim uređajima dolazi zbog njihove "atomske" veličine koja omogućuje razvoj "ultra tankih" tranzistora (engl. *atomic-thin channel transistors*) i 3D dizajn heterostruktura koje kombiniraju povoljna svojstva više različitih 2D materijala. Konstrukcija "ultra tankih - atomskih" tranzistora dodatno omogućuje puno bolju kontrolu nad vodljivim kanalom od tradicionalnih poluvodičkih tranzistora. Bolja kontrola se manifestira kroz poboljšanje modulacije upravljačke elektrode nad barijerom i potencijalom duž kanala, otklanjajući dobro poznati problem neželjenih efekata kratkih kanala. Prethodno spomenuti 3D dizajn heterospojeva i integracija u komercijalnim čipovima su omogućeni zbog slabih i lako upravljivih van der Waalsovih interakcija karakterističnih za spojeve 2D materijala [35].

Kao jedno od glavnih odlika 2D materijala se nameće i mogućnost upravljanja širinom zabranjenog energijskog pojasa (engl. *bandgap*) korištenjem različitog broja slojeva atomskih ravnina, namještanjem naprežanja (engl. *strain engineering*) među atomskim ravninama, kemijskim dopiranjem i korištenjem vanjskog polja. Navedenim metodama uspješno su sintetizirane dvoslojne struktura grafena i crnog fosforena čije širine zabranjenog pojasa zauzimaju terahertzno područje u spektru, te vrste TMD materijala sa zabranjenim pojasom u vidljivom spektru. Spomenuta svojstva otvaraju vrata primjene 2D materijala u optoelektronici i naprednim senzorskim sustavima [6].

Unatoč velikim benefitima 2D materijala poput ekstremne tankoće, bolje upravljivosti i modularnosti u integriranim sklopovima postoji veliki problem kontaktnog otpora metala i kanala napravljenog od 2D materijala. Vrijednost kontaktnog otpora dominantno utječe na daljnje procesiranje i svojstva tranzistora, stoga je potrebno jako vodljivo područje spoja metalnog kontakta i 2D materijala. Spoj metala i poluvodiča proizvodi fenomen nazvan defektno stanje (engl. *metal-induced gap state*, MIGS) koje uzrokuje stvaranje Schottkyeve barijere i dodatno narušava tok nosioca naboja u kanalu [36]. Problem se može riješiti umećanje polu-metala između kontakta metala i 2D materijala što je pokazano u radu MIT grupe na razvoju TMD tranzistora [38, 20].

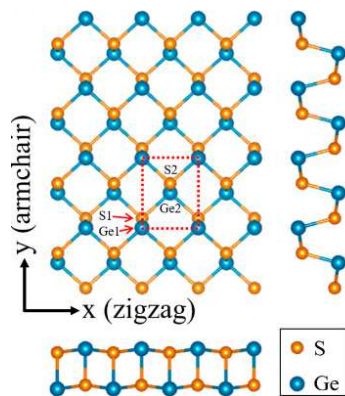
2.2. Monosloj germanij-sulfida

2D materijali sa srednjim zabranjenim energijskim pojasevima (od 1 eV do 3 eV) i velikim pokretljivostima nosioca naboja ($> 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) se postavljaju kao buduća zamjena za današnje silicijske i GaN poluvodiče u mikroelektronici. Pojava materijala iz IV-VI grupe, u koju spada glavna sastavnica ovog diplomskog rada - monosloj germanij sulfida (engl. *germanium monosulfide monolayer*, GeS) se nameće kao zanimljiva alternativa današnjim poluvodičima. GeS je poluvodički 2D materijal s prosječnom širinom zabranjenog pojasa od 2 eV i zabilježenom pokretljivosti elektrona od $3680 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, koja ga stavlja ispred tradicionalnog silicija s vrijednostima pokretljivosti oko $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Velika dinamička stabilnost pri konstrukciji nanovrpce (engl. *nanoribbons*) GeS-a je pokazana u prethodnim radovima [7, 14], gdje je čak zabilježena i uspješna sinteza nanolistova (engl. *nanosheets*) debljine 3 nm metodom eksfolijacije 3D kristala germanij-sulfida [23].

Kristalna struktura monosloja germanij sulfida prati istu elektronsku konfiguraciju i kristalnu strukturu s pandanom fosforenom - monosloj crnog fosfora. Fosforen je opisan anizotropnom heksagonalnom kristalnom rešetkom povoljnom za optoelektronička svojstva i visokom pokretljivosti (preko $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) te njegovim otkrićem iz 2014. započinje opsežnije istraživanje primjene modulacije širine zabranjenog pojasa u elektronskim strukturama. Poželjno kristalno slaganje fosforena i GeS-a je velik benefit i omogućuje heterogene strukture s boljim elektronskim svojstvima nalik na današnje III-V poluvodiče (GaN, AlN i drugi) [3, 33].

Prosječna duljina Ge-S veze iznosi $2,48 \text{ \AA}$ i posjeduje netrivialni dipolni moment koji indicira na postojanje ionske i kovalentne veze unutar jednoslojnih atomskih ravnina. Interakcije između atomskih ravnina GeS su opisane slabim van der Waalsovima silama koje su podložne mehaničkom ili kemijskom poništavanju prilikom procesa nastanja monosloja kristala iz volumnog kristala [23, 21]. Zbog svoje nesimetričnosti rešetke postoje dvije konfiguracije GeS nanovrpce: *armchair* i *zigzag* (Slika 2.1), no u radu će detaljno biti prezentirane *armchair* GeS nanovrpce [28].

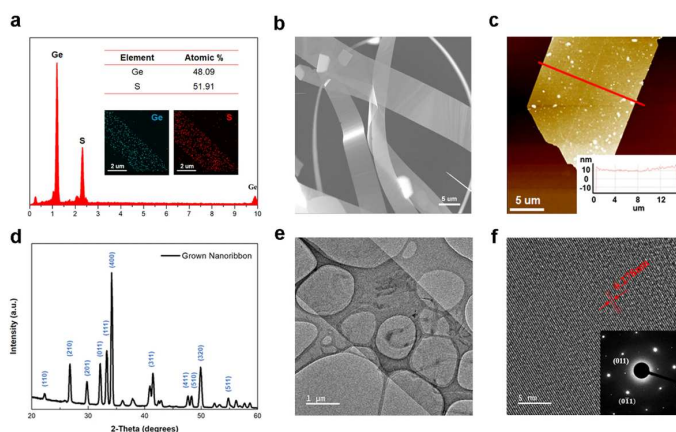
Simulacije gustoće stanja (engl. *density of states*, DOS) daju naslutiti da prisutna stanja u valetnom pojasu GeS nanovrpce dolaze uglavnom od S-3p orbitala i tek djelomično od Ge-4s i Ge-4p orbitala. Dok u vodljivom pojasu u blizini ruba zabranjenog pojasa većina stanja proizlazi iz Ge-4p orbitala. Stoga, dominantu ulogu u transportu na niskim poljima (engl. *low field transport*) u vodljivom pojasu će imati atomi germanija, dok će u valentnom pojasu ta uloga pripadati atomima sumpora [21, 23, 43]. Za konačnu transportnu sliku GeS nanovrpce, ključnu za razvoj 2D GeS kanala FET tranzistora, kao veliki problem se nameću neželjena defektna stanja i nečistoće na spoju GeS nanovrpce i metalnih kontakata (engl. *Fermi-level pinning*) [40]. Zato će se većina rada posvetiti defektima kristalne rešetke



Slika 2.1: Prikaz GeS kristalne rešetke (pogled odozgo i s bočne strane) s prikazom dva smjera različitih konfiguracija: *armchair* i *zigzag*. Crvenim prozorom je označena jedinična ćelija GeS-a. Slika je preuzeta iz rada [25].

GeS-a i njihovom utjecaju na transport unutar samog kanala tranzistora. Metalni kontakti u diplomskom radu nisu promatrani radi otežane i kompleksnije analize [32].

Anizotropnost GeS-a i njegova povoljna svojstva su iznjedrila uspješnu kemijsku sintezu (engl. *chemical vapor transport*, CVT) GeS mikrovrpca debljine oko 30 nm. Zasluge pripadaju radu istraživačke grupe korejskog sveučilišta Yonsei University koja je primjenu GeS-a vidjela u budućim naraštajima fotoelektronskih tranzistora [7]. Rezultati rada ukazuju na povoljna svojstva elektronskih GeS struktura u interakciji sa svjetlom vidljivog spektra. Na slici 2.2 je prikaz kristalne strukture CVT sintetiziranih GeS vrpca.

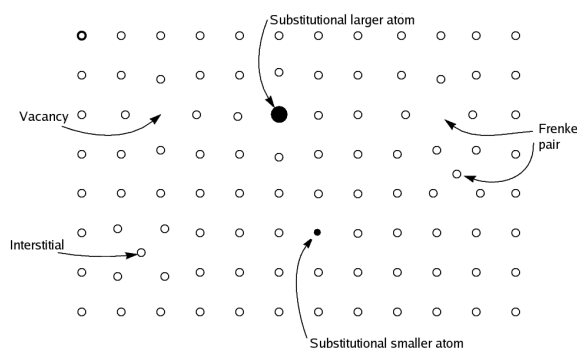


Slika 2.2: Prikaz kreirane GeS mikrostrukture. Slika a) prikazuje EDS spektar strukture (engl. *Energy dispersive spectroscopy*), slika b) prikazuje SEM sliku strukture (engl. *Scanning electron microscope image*) i slika c) prikazuje konačnu AFM sliku (engl. *Atomic force microscopy*) s visinskim profilom GeS vrpce. U drugom redu na slici d) je prikaz XRD uzorka (engl. *X-ray diffraction*), na slici e) odgovarajući prikaz HRTEM slike (engl. *High-resolution transmission electron microscopy*) i na kraju na slici f) je uočen prikaz SAED uzorka (engl. *Selected-area electron diffraction*). Prikazi su preuzeti iz rada [7].

3. Defekti kristalne rešetke

Tehnološki procesi proizvodnje kristalnih mono-slojeva, ujedno i volumnih kristala, narušavaju prirodno stanje te rešetke intrinzičnih kristala. U samom prirodnom stanju kristala postoji određen promil neidealnosti i defektnih stanja unutar kristalne strukture, stoga ne čudi potreba za otklanjanjem ili sprječavanjem neželjenih utjecaja takvih defektnih stanja koji narušavaju ravnotežu i elektronska svojstva 2D materijala. Defektna stanja su potencijalno korisna u elektronskim strukturama gdje je bitna interakcija sa svjetlom ili određeni memristivni elementi [22, 13, 39]. Spomenuti prekidi regularnosti geometrijske strukture i nepravilnih pozicija atoma unutar kristalne rešetke se jednim imenom nazivaju kristalografski defekti. Kristalne strukture nastale periodičkim proširenjem jediničnih ćelija bivaju nesavršene i sadrže nečistoće, stoga je potrebna kompletna analiza defekata prilikom konstrukcija tranzistora s 2D materijalima. Iznos gustoće atoma u 3D kristalima je približno 10^{22} $1/\text{cm}^3$, dok je iznos gustoće atoma u 2D kristalima, poput grafena, približno 10^{15} $1/\text{cm}^2$ [34], stoga je i veći utjecaj samih defekata na makroskopska elektronska svojstva 2D nanovrpci. Razlikujemo nekoliko tipova defekata: točkasti defekti (engl. *point defects*), linijski defekti (engl. *line defects*), planarni defekti (engl. *planar defects*) i volumni defekti (engl. *bulk defects*) [2].

U diplomskom radu naglasak je na diskretnim točkastim defektima. Točkasti defekti se pojavljuju na jednom mjestu kristalne rešetke, pritom ne zauzimajući volumni prostor ili površinu unutar 2D materijala. Često takve tipove defekata nazivamo centrima, pogotovo u ionskim kristalima. Jedan od sveprisutnih točkastih defekata su vakancije (engl. *vacancy defects*), ne okupirana rezervirana mjesta (atoma) unutar kristalne rešetke. Ukoliko se susjedni atom pomakne na mjesto vakancije, dolazi do zamjene s vakancijom. Stabilnost susjednih zauzetih mjesta u kristalnoj rešetci osigurava stabilnost cijele konstrukcije i onemogućuje kolaps susjednih atoma na mjesto vakancije. Vakancije u ionskim spojevima često poprimaju dipolni oblik, kojeg se naziva Schottkyev defekt i koji se manifestira kao potencijal unutar kristala. Pandan vakancijama su i rubni točkasti defekti (engl. *edge defects*) koji predstavljaju neokupirane pozicije unutar rešetke, ali na samom rubu kristala prema kontaktu sa drugim materijalima. Rubni defekti su ključni prilikom rasta 2D materijala na supstratima, jer prouzročena rubna stanja (defekti) i hrapavost podloge znatno utječu na vodljivost, tran-



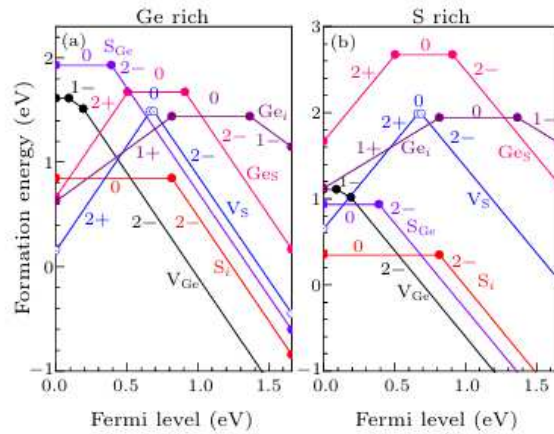
Slika 3.1: Slikoviti prikaz točkastih defekata unutar kristalne rešetke.

sport i raspršenja nosioca naboja [25, 21, 34]. Omski kontakt između metala i kristala te površinska stanja na samom spoju znatno ovise o rubnim defektima konstruiranog 2D materijala. Učestalost rubnih defekata je puno veća od vakancija, jer je na rubovima najviše vidljiv utjecaj nesavršenosti proizvedenih monoslojeva različitih kristala [2].

Od ostalih točkastih defekata važno je napomenuti visokoenergijske intersticije (engl. *interstitial defects*) koje popunjavaju međuprostore kristalnih rešetki. Međusoban par vakancije i intersticije se naziva Frenkelovim defektom (engl. *Frenkel pair*) i nastaje pomakom iona na intersticijsko mjesto. Tu su još i manje vjerojatni defekti poput zamjenskih defekata (engl. *substitutional defect*), koji se predstavljaju kao nečistoće unutar kristala koje su ključne u optoelektroničkim uređajima [2]. Pojednostavljeni prikaz točkastih defekata je dokumentiran na Slici 3.1. Monoslojevi kristala, poput GeS-a, sadrže točkaste defekte u malim postotcima, no za većinu novih 2D materijala taj utjecaj nije istražen ili je pak slabo dokumentiran.

Defekti u grafenskim nanovrpama sadrže već veliku baza radova koji pokazuju utjecaj različitih orbitala i primjesa na promjene u DOS-u i pokretljivosti nosioca u grafenskim konfiguracijama [24, 42]. Razvoj poslije otkrića grafena i potencijal drugih 2D materijala, ukazuje na potrebu za sve detaljnijim promatranjem utjecaja defekata i dopanada u jednoslojnim (atomske ravninama) kristalnim rešetkama. Utjecaj rubnih defekata na fosforenske nanovrpce temeljito je prikazan u radu [33], stoga je zanimljiva usporedba sa slučajem GeS nanovrpce, koje su slične elektronske konfiguracije kao fosforen.

Nedavni radovi istraživačkih grupa na kineskim sveučilištima na razvoju GeS nanovrpce su pokazali *ab initio* postupak analize utjecaja intrinzičnih točkastih defekata na gustoću stanja uz provedbu analize energija formacije G i S vakancija. U radu je i opisan utjecaj vakancija atoma Ge (kationa) na p-tip ponašanja poluvodičke strukture. Pokazana je veća učestalost vakancija Ge koje imaju najmanju energiju stvaranja u usporedbi s ostalim intrinzičnim defektima, te kako je energija formiranja Ge vakancija vrlo blizu ruba vodljivog pojasa, što dodatno otežava konstrukciju n-tipova poluvodiča na bazi GeS materijala [43].



Slika 3.2: Prikaz iznosa energija formacija intrinzičnih defekata kao funkcije ovisne o Fermijevoj razini koja se kreće od 0 eV (VBM) do 1,66 eV (CBM). Na lijevoj slici je prikaz situacije u GeS nanovrpama s veći udjelom Ge atoma (*Ge-rich*), dok na desnoj s većim udjelom S atoma (*S-rich*). Slika je preuzeta iz rada [43].

U spomenutom radu je zanimljiv dodatak prikaza energija formacija točkastih defekata Ge i S atoma prikazan na Slici 3.2. S obje slike su nam najzanimljivije crne krivulje V_{Ge} i plave krivulje V_S koje predstavljaju jednu vakanciju Ge i S atoma u kreiranoj nanovrpici u preuzetom radu. Izračun formacijskih energija je napravljen za pomak razina naboja (engl. *charged states*) od -2 do 2 . Rezultati pokazuju prethodno spomenutu najmanju energiju formacija vakancija Ge atoma i pomak maksimuma krivulje (defektnu tranzicijsku energijsku razinu s nabojskog stanja 0 na -1) za 0.09 eV iznad VBM. Ovo ukazuje na ponašanje vakancija Ge atoma kao plitkih akceptora (engl. *shallow acceptor*) i doprinosi p-tipu vodljivosti GeS nanovrpici. U blizini VBM vakancije S atoma imaju nižu energiju formacije (desna slika), no karakterizira ih duboki energijski prijelaz (promjena nabojskog stanja od 0 do 2) koji rezultira rekombinacijskim centrom, a ne donorskim defektom. Stoga konstantnim povećanjem broja šupljina uz pojavu vakancija Ge atoma, Fermijeva razina (energija) se pomiče bliže VBM, što dodatno doprinosi p-tipu vodljivosti. Izračun vodljivosti šupljina i elektrona, za Fermijeve razine bliže VBM/CBM, će u diplomskom radu pokazati slično ponašanje GeS nanovrpici. [43].

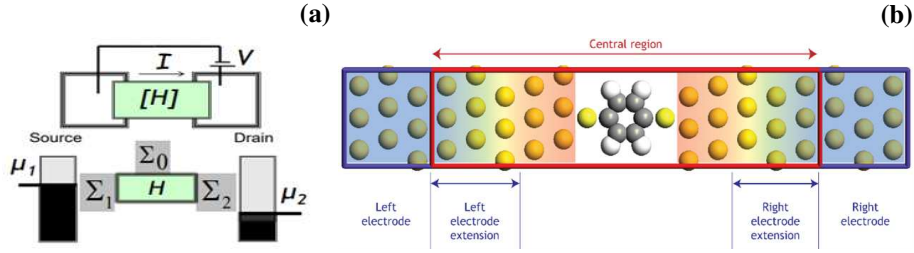
4. Metodologija

4.1. Koherentni kvantni transport

U diplomskome radu će biti prikazan utjecaj točkastih defekata na osnovna transportna svojstva GeS nanovrpca: transmisijsku funkciju (engl. *transmission*), širinu transportnog zabranjenog pojasa (engl. *transport gap, bandgap, E_G*), te vodljivost elektrona i šupljina (engl. *conductance, G*). Pristupanje takvom zadatku zahtijeva rješavanje problema opisivanja višečestičnih kvantnomehaničkih sustava s interakcijom prema vanjskim kontaktima, jer konačan cilj je novodobivenu GeS nanovrpcu spojiti na dva kontakta za vanjsku kontrolu (uvod i odvod FET tranzistora). Pristup je to koji zahtijeva napredno razumijevanje kvantne statističke mehanike i ostalih teorijskih razmatranja ponašanja elektrona na nanoskali. Stoga prilagođavamo problematiku uvođenjem koherentnog kvantnog transporta potrebnog za opisivanja ponašanja elektrona u kojem je izostavljena bilo kakva interakcija elektrona s fononima (vibracije kristalne rešetke), drugim elektronima i ostalim centrima raspršenja (defekti, nečistoće i dr.).

Ovakav opis je zadovoljavajuća aproksimacija transporta nosilaca na niskim električnim poljima, odnosno za male razlike u Fermijevoj energiji (elektrokemijskim potencijalima) dvaju vanjskih kontakata. Pritom rješenje sustava predstavlja „elektronski val“ kojem se ne mijenjaju faza, moment i energija i koje zadovoljava uvjete "neinterakcijskog sustava" [31]. Za potrebe razmatranja koherentnog transporta višečestičnih sustava i analize nanostrukture koristit će se formalizam Greenovih funkcija izvan ravnoteže (engl. *non-equilibrium Green's function, NEGF*) - teorijski okvir razvijen radovima Martina i Schwingera (1959.), a nastavljen radom Supriyo Datta i njegove grupe (1985. - 1995.) [8, 9]. Model (Slika 4.1) korišten za opis Dattinog NEGF formalizma je sastavljen od dvije nasuprotne elektrode i kanala između (model s dvije upravljačke elektrode) kojim će protjecati struja nosioca [10].

Prilikom opisa struktura energijskih vrpca ili pojaseva (dispersija), korišten je model jake veze (engl. *tight-binding model, TB*), detaljno opisan i prikazan u prethodnim radovima analize GeS nanovrpca [27, 28]. Dalje u radu će biti iznesen pojednostavljen opis analize NEGF sustava s dva idealna kontakta spojena na kanal - 2D materijal. Idealne kontakte, polubeskonačnog tipa, će u diplomskom radu predstavljati rubni gradivni blokovi kreiranih



Slika 4.1: Prikaz NEGF modela kvantnog transporta. Na slici (a) matrica H opisuje Hamiltonijan nanostrukture (kanal), μ predstavlja elektrokemijski potencijal dvaju elektroda, a Σ matrice vlastitih energija opisuju interakcije kanala i kontakta te interakcije unutar samog kanala - *central region* prikazanog na slici (b). Slike su preuzete iz radova [9, 11].

GeS nanovrpca. Pretpostavka je da su definirana dva izolirana kontakta (lijevi i desni) koji prije spajanja u strukturu imaju svoje vlastite valne funkcije. Važno je da one zadovoljavaju nehomogenu matričnu Schrödingerovu jednadžbu uz postavljene otvorene rubne uvjete [31]. Izračun Σ matrica vlastitih energija je uspješno izveden implementacijom Sancho-Rubio metode opisane u prethodnim radovima [27, 26]. Nakon izračuna matrica vlastitih energija, potrebno je definirati ukupni Hamiltonijan kanala (H), za kojeg je postupak dobivanja opisan u idućoj sekciji ovog poglavlja. Potrebno je dodatno definirati i u sustav uvesti Γ matrice proširenja (engl. *broadening matrix*) (4.1) koje su potrebne za opis prijelaznog područja transmisije između oba kontakta i kanala [31].

$$\Gamma_{L,R}(E) = i[\Sigma_{L,R}(E) - \Sigma_{L,R}^\dagger(E)] = -2 \text{Im}(\Sigma_{L,R}(E)) \quad (4.1)$$

Uz matricu proširenja potreban je i izračun retardirane Greenove funkcije kanala opisan izrazom (4.2). S navedenog izraza parametar ν predstavlja infinitezimalno malu pozitivnu konvergenzijsku konstantu dodanu radi osiguranja ispravne transformacije u energijsku domenu. Nezavisnu varijablu sustava predstavlja spektar energija označen slovom E , dok slovo I predstavlja jediničnu matricu dimenzija ukupnog Hamiltonijana [31].

$$G^R(E) = [(E + i\nu)I - H - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1} \quad (4.2)$$

Posljednji korak je izračun konačne transmisije nanosustava prikazane izrazom (4.3). S izraza je vidljivo kako je ukupna transmisija za pojedino energijsko stanje trag matrice, odnosno zbroj dijagonalnih elemenata kvadratne matrice.

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L G^R \Gamma_R G^{R\dagger}] \quad (4.3)$$

Iz dobivene transmisije, korištenjem Landauer-Büttikerovog formalizma i Landauerove formule sa izraza (4.4) omogućen je izračun vodljivosti po spinu nosilaca (elektrona i šupljina) [33, 19].

$$G(E) = E_T^{-1} \sum T(E) f_{FD}(E) (1 - f_{FD}(E)) dE \quad (4.4)$$

Parametar E_T predstavlja energijski ekvivalent temperature (engl. *thermal energy equivalent*) i računa se kao umnožak Boltzmannove konstante i temperature sustava. U radu je analiza izvršena za temperaturu od 300 K za koju E_T iznosi 25,9 meV. Analiza diplomskog rada je obuhvaćala izračun vodljivosti nosilaca u GeS nanovrpama, a ne učestalijeg parametra pokretljivosti nosilaca. Razlog tomu leži u definiciji pokretljivosti čije vrijednosti proizlaze iz proračuna raspršenja (engl. *scattering mechanism*) u sustavima difuznog transporta (engl. *diffusive transport*) nosilaca [31, 33, 19]. Upravo zbog izostavljanja različitih mehanizama raspršenja iz analize koherentnog kvantnog transporta, korištenje vodljivosti za usporedbu predstavlja fizikalno ispravniju veličinu. Izračun vodljivosti direktno proizlazi iz transmisije te Fermi-Diracove raspodjele prikazane u izrazu (4.4).

U ovom poglavlju su napisani izrazi svih fizikalnih veličina čije će se vrijednosti dodatno analizirati u rezultatima diplomskog rada i čiji je izračun implementiran korištenjem Matlab koda Grupe za računsku nanoelektroniku na FER-u [27]. Uz prethodno spomenute parametre važno je napomenuti i širinu transportnog zabranjenog pojasa, čije će vrijednosti biti ekstrahirane iz transmisijskih krivulja GeS nanovrpce za energijska područja gdje vrijednosti transmisije padnu ispod 10^{-3} . Za ta energijska područja GeS nanovrpce smatramo nevodljivima[31].

4.2. Dobivanje atomističkih hamiltonijana nanovrpce

Nakon pregleda teorijske podloge koja stoji iza jednadžbi NEGF simulatora grupe CO-NAN, preostaje i sama konstrukcija 2D GeS nanovrpce, koje su u radu skraćeno nazvane GeSNR. Prvi korak je proširenje jedinične ćelije GeS materijala duž *armchair* konfiguracije (duž x-os koordinatnog sustava) radi kreiranja super-ćelije stupca budućih nanovrpce. Super-ćeliji je dodatno potrebna pasivizacija rubnih Ge i S atoma vodikovim H atomima. Dimenzije kristalne rešetke GeS-a su preuzete iz javno dostupnih baza 2D materijala [4]. U diplomskom radu su kreirana tri različite super-ćelije za kreiranje triju različitih širina GeS nanovrpce: *5GeSNR*, *6GeSNR* i *8GeSNR*. Indeks ispred naziva aludira na broj jediničnih ćelija 2D GeS materijala duž širine novonastalih nanovrpce. Širina *5GeSNR* super-ćelije iznosi

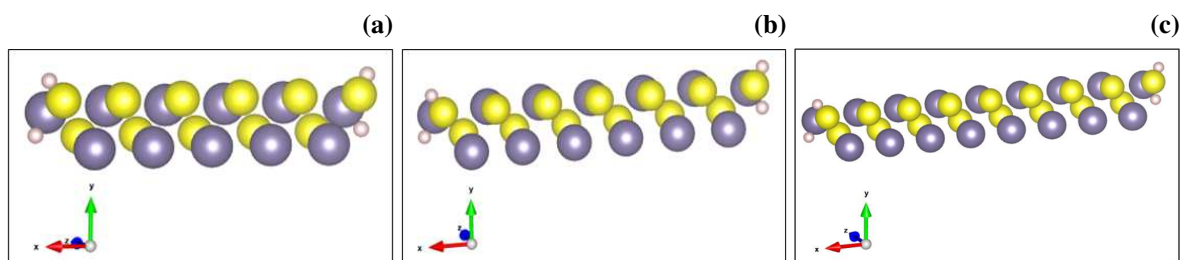
1,86 nm, širina $6GeSNR$ iznosi 2,23 nm te širina najveće $8GeSNR$ super-ćelije stupca iznosi 2,97 nm (Slika 4.2).

Radi optimizacije kristalne strukture (pozicije atoma u strukturi) potrebno je novonastale super-ćelije GeS nanovrpce dodatno relaksirati primjenom *ab initio* teorije funkcionala gustoće (engl. *Density functional theory*, DFT) korištenjem *Quantum Espresso* (QE) softverskog alata. Za konačan izračun pozicija atoma u strukturi korištena je PBE aproksimacija gradijenta (engl. *Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation*, PBE-GGA), kao funkcional koji daje zadovoljavajuće rezultate u izračunima fizike čvrstih stanja. Metode DFT analize su detaljnije objašnjene u prijašnjim radovima koji obuhvaćaju analizu 2D materijala [28].

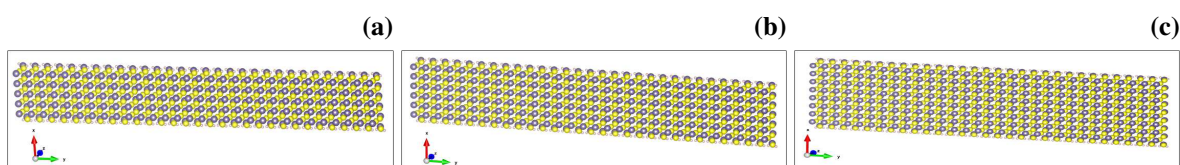
Rezultat DFT analize QE paketa su energijski lokalizirani hamiltonijani super-ćelija stupaca nanovrpce koji nisu prostorno lokalizirani, stoga kao takvi nisu dovoljni za analizu periodičnih struktura u prostoru. Za numerički efikasniji proračun potrebno je transformirati energijski lokalizirane hamiltonijane u prostorno lokalizirane, čime se dobiju znatno rjeđe matrice povoljnije za NEGF proračune. To je napravljeno korištenjem maksimalno lokaliziranih Wannierovih funkcija (engl. *maximally localized Wannier functions*, MLWFs), koje reprezentiraju novu bazu orbitalnih funkcija novonastalih hamiltonijana [26].

Proces transformacije je napravljen za sve tri širine GeS super-ćelija, pritom koristeći *Wannier90* programski alat. Ovaj programski paket iskorištava prostornu lokalizaciju Wannierovih funkcija za detaljan prikaz spektralnih svojstava i svojstava Fermijevih površina unutar Brillouinove zone (engl. *Wannier interpolation*). Ulazna datoteka u *Wannier90* alatu je sadržavala konstante kristalne rešetke super-ćelija stupaca GeS nanovrpce, DFT hamiltonijan, pozicije zasebnih atoma u super-ćeliji, brojne iteracijske parametre, projekcijsku mrežu Ge i S orbitala, te gustoću i broj k točki u smjeru transporta (iznosio 15 za sve tri super-ćelije). Izlazna datoteka je sadržavala interakcije transformiranog hamiltonijana i koordinate wannieriziranih orbitala (centara) unutar super-ćelija GeS nanovrpce. [30].

Posljednji korak u kreiranju idealnih GeS nanovrpce je periodičko proširenje MLWF-hamiltonijana super-ćelija stupaca u smjeru transporta nosioca (duž y -osi koordinatnog sustava). Sve tri GeS nanovrpce su nastale spajanjem 30 identičnih super-ćelija, stvarajući tako nanovrpce duljine 13.1258 nm (Slika 4.3). Konstruirane nanovrpce reprezentiraju ukupni hamiltonijan vodljivog kanala 2D FET-a s GeS nanovrpcom. U Tablici 4.1 je prikazan ukupan broj atoma G, S i H te ukupan broj atoma za svaku nanovrpce kao i za pojedinačne super-ćelije.



Slika 4.2: Prikaz super-ćelija GeS nanovrpca. Na slici (a) je prikazana $5GeSNR$ super-ćelija, na slici (b) $6GeSNR$ i na slici (c) $8GeSNR$ super-ćelija.



Slika 4.3: Prikaz izgleda GeS nanovrpca. Na slici (a) je prikazana $5GeSNR$ nanovrpca, na slici (b) $6GeSNR$ i na slici (c) $8GeSNR$ nanovrpca.

Tablica 4.1: Prikaz broja atoma u super-ćeliji i nanovrpca za sve tri GeS nanovrpce.

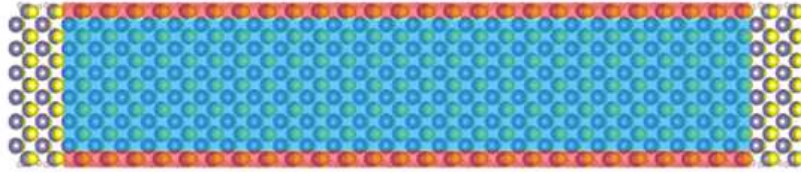
	5GeSNR	6GeSNR	8GeSNR
Super-ćelija			
Broj atoma	26	30	38
Nanovrpca			
Broj atoma prve zone	104	120	152
Broj atoma druge zone	468	572	780
Broj atoma treće zone	208	208	208
Ukupan broj atoma Ge	330	390	510
Ukupan broj atoma S	330	390	510
Ukupan broj atoma H	120	120	120
Ukupan broj atoma	780	900	1140

4.3. Algoritam nasumičnog generiranja defekata

Nakon konstrukcije idealnih GeS nanovrpce, potrebno ih je podijeliti u tri zone. Prvu zonu predstavljaju atomi u idealnim rubnim kontaktima, konstruirani od po 2 super-ćelije sa svake strane nanovrpce. Drugu zonu predstavlja područje u kojem se stohastički generiraju vakancije, dok posljednju treću zonu predstavlja područje stohastičke generacije rubnih defekata. Sve tri GeS nanovrpce su podijeljene u imenovane zone, dok je primjer podijele za $6GeSNR$ nanovrpcu prikazan na Slici 4.4. U Tablici 4.1 je prikazan broj atoma u različitim zonama.

Uspostavom raspodijeljenih zona, olakšalo se indeksiranje atoma u nanovrpcama, a samim time i algoritam stvaranja defekata. Ideja algoritma je nasumično, korištenjem slučajne diskretne razdiobe, i odabranog postotka vakancija ili rubnih defekata, micati atome iz GeS nanovrpce. Nakon eliminacije nasumično odabranog atoma iz plave ili crvene zone, njegova praznina prezentira novonastalu vakanciju ili rubni defekt u sustavu. Algoritam je proveden u tri koraka koji su redom: eliminacija nasumično odabranih atoma, mapiranje orbitala s atomima i poništavanje interakcija orbitala.

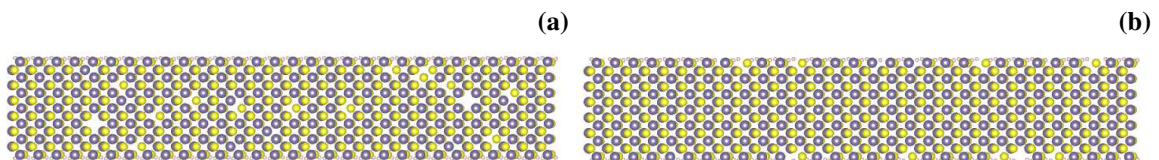
1. Prvi korak je uklanjanje nasumično odabranih atoma. Ukoliko se ukloni jedan atom iz plave zone u sustavu je nastala jedna vakancija, a ako se ukloni jedan atom iz crvene zone u sustavu je dodan jedan rubni defekt. Nakon eliminacije atoma potrebno je ukloniti utjecaj izbačenog atoma u ukupnom hamiltonijanu. Kako bi taj proces bio moguć, potreban je kratki osvrt na sadržaj samog hamiltonijana. Dobiveni hamiltonijan GeS nanovrpce je sačinjen od interakcija svih wannieriziranih orbitala - baznih funkcija. Micanje atoma u potpunosti iz hamiltonija znači poništavanje svih međusobnih interakcija wannieriziranih orbitala zahvećenih tim atomom.
2. Drugi korak predstavlja mapiranje atoma i wannieriziranih orbitala. Povezivanje je napravljeno po principu pronalaska najmanje apsolutne udaljenosti međusobnih koordinata u kristalnoj rešetci. Slijedno su uspoređivane udaljenosti svih orbitala sa svakim pojedinačnim atomom unutar nanovrpce. Lokacije atoma u nanovrpcama su dobivene nakon DFT relaksacije korištenjem QE alata, dok su lokacije i broj orbitala dobivene korištenjem *Wannier90* alata. Konačan broj wannieriziranih orbitala za jednu super-ćeliju $5GeSNR$ iznosi 88, za $6GeSNR$ je 104 i za $8GeSNR$ 136. Korištenim pristupom je ponekim Ge ili S atomima pripojeno više različitih orbitala, stoga je i utjecaj njihovog nedostatka veći na transportna svojstva. Rezultat ovakvog procesa daje na uvid djelovanje kojih orbitala je potrebno poništiti ukoliko nasumično odaberemo određen atom unutar GeS nanovrpce .



Slika 4.4: 2D prikaz topologije 6GeSNR nanovrpce. Plavom bojom (druga zona) je označeno područje gdje se pojavljuju vakancije, crvenom bojom (treća zona) je označeno područje gdje se pojavljuju rubni defekti. Ostatak područja (prva zona) zauzimaju idealni kontakti.

3. Posljednji korak je poništavanje interakcija orbitala u ukupnom hamiltonijanu GeS nanovrpce, upisivanjem nule u svakom retku i stupcu matrice gdje se pojavljuje "defektna" orbitala. Ona predstavlja orbitalu mapiranu atomu Ge, S ili H koji je nasumično odabran te pomaknut iz nanovrpce. Proces rezultira definiranjem "defektnog" ukupnog hamiltonijana koji ulazi u iterativni NEGF postupak.

Proces poništavanja interakcija među orbitalama te dobivanje "defektnog" statičkog hamiltonijana uključuje dvije pretpostavke. Prva od njih je zabrana prijelaza (engl. *hopping*) na stanja poništenih orbitala, a druga zabranjuje bilo kakvu rekonstrukciju kristalne rešetke u procesu izračuna transmisije [19]. Radi potpune slike prikazan je primjer izgleda 6GeSNR nanovrpce za određeni postotak vakancija ($P_V = 5\%$) (Slika 4.5a) i rubnih defekata ($P_{ED} = 10\%$) (Slika 4.5b). Na slikama je jasno uočljiv nedostatak atoma u plavoj (drugoj) zoni za vakancije i crvenoj (trećoj) zoni za rubne defekte.



Slika 4.5: Prikaz 6GeSNR nanovrpce pod utjecajem vakancija i rubnih defekata. Na slici pod (a) je prikazan jedan od rezultata simulacije 6GeSNR nanovrpce za $P_V = 5\%$, a na slici pod (b) za $P_{ED} = 10\%$.

4.4. Statistička obrada rezultata

Opis algoritma konstrukcije defekata prikazuje slijedne radnje koje su izvršene pisanjem koda u Matlabu uz modifikaciju već postojećeg NEGF simulatora Grupe za računsku nano-elektroniku. U radu je odabrano 6 različitih postotaka vakancija: $P_V = 0,128\%$, $0,5\%$, 1% , $2,5\%$, 5% i 10% i rubnih defekata: $P_{ED} = 2,5\%$, 5% , 10% , 25% , 40% i 50% . Njihov utjecaj je pokazan na tri različite GeS nanovrpce simulirane u NEGF simulatoru. Za svaki odabrani postotak vakancija ili rubnih defekata bilo je izvršeno 100 simulacija, što ukupno čini 1203 simulacije za sve tri GeS nanovrpce. Za utjecaj vakancija izvršeno je ukupno 600 simulacija, još 600 simulacija je izvršeno za utjecaj rubnih defekata te po jedna simulacija pojedinačnih idealnih GeS nanovrpce. Velik broj simulacija je napravljen ne bi li se prikupila što veća baza rezultata za temeljitiji statistički pregled i kvalitetniju analizu distribucije rezultata.

Nakon izračuna transmisije, širine transportnog zabranjenog pojasa te vodljivosti elektrona i šupljina provedena je statistička analiza radi utvrđivanja srednjih vrijednosti i standardnih devijacija rezultata. Dodatak izračuna srednjih vrijednosti i standardnih devijacija, odnosno varijanci rezultata je i algoritam analize distribucije veličina koji rezultira najboljom aproksimacijom funkcije razdiobe odabranih parametara GeS nanovrpce. Algoritam je napisan u Matlabu korištenjem gotove glavne funkcije *chi2gof* (engl. *chi-square goodness-of-fit test*). Ulazni parametri funkcije su: set podataka, interval pouzdanosti koji za potrebe diplomskog rada iznosi 95% u svim situacijama i odabrane funkcije razdiobe kojima želimo opisati distribuciju rezultata. Izlazni parametri funkcije su: p vrijednost (engl. p - value) provedenog testa i h parametar provedenog statističkog testa [1].

Funkcija interno provodi *chi-square goodness-of-fit* (χ^2) test koji uspoređuje set ulaznih podataka s očekivanom distribucijom rezultata, te u obliku h parametra vraća rezultata odbijanja ili prihvaćanja nulte hipoteze. Ukoliko je vrijednost parametra h jednaka 0 distribucija rezultata ne prati očekivanu distribuciju za dani interval pouzdanosti. U suprotnom možemo prihvatiti nultu hipotezu, odnosno potvrditi da set podataka prati odabranu distribuciju uz dani interval pouzdanosti. Dodatno kao rezultat testa funkcija vraća p vrijednost testa koja govori o pogrešci koju radimo ukoliko odbijemo točnu nultu hipotezu. Veća p vrijednost znači da je set podataka bolje opisan odabranom distribucijom. P vrijednost također mora biti veća od α parametra (iznosi 0.05 u diplomskom radu) ukoliko želimo prihvatiti nultu hipotezu. Tako opisana funkcija je provedena za prikaz distribucija širina transportnih zabranjenih pojaseva te vodljivosti elektrona i šupljina triju GeS nanovrpce za svaki postotak vakancija i rubnih defekata. Konačna aproksimacija funkcije razdiobe rezultata je bila distribucija s najvećom p vrijednosti, koja je također imala izlazni parametar h jednak jedinici [1].

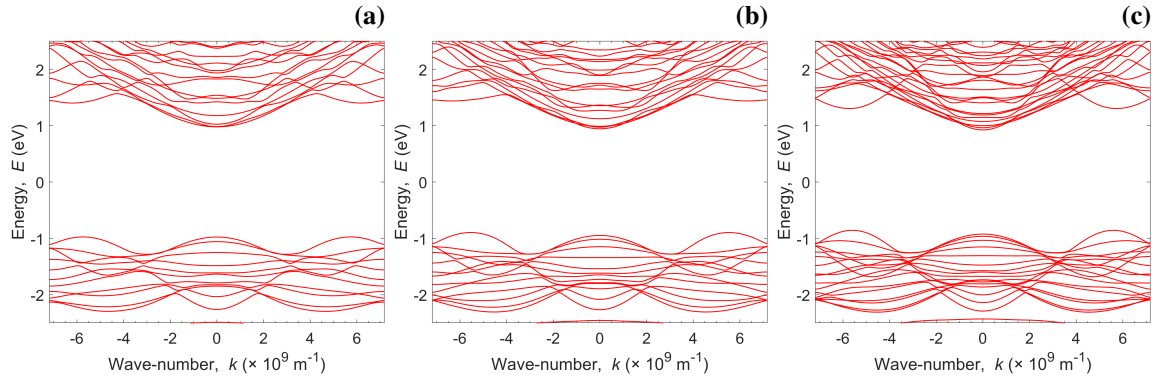
Chi-square goodness-of-fit je vrsta Personovog χ^2 testa u kojem se uspoređuje frekvencija pojavljivanja podataka s očekivanom frekvencijom odabrane distribucije. Verzija testa u Matlabu je modificirana verzija običnog χ^2 testa koji je uglavnom pogodan za kategorijske varijable, poput dana u tjednu, boja, poslova i drugih. Ideja provedbe ispita u rezultatima je provjeriti koliko se distribucija simuliranih rezultata približava normalnoj distribuciji. Ovakav ishod je očekivan jer je uzorkovanje defekata izvršeno nasumičnim/slučajnim biranjem na zatvorenom intervalu. Rezultati će na poslijetku pokazati kako opisivanje distribucije rezultata s normalnom distribucijom nije dobra aproksimacija funkcije razdiobe odsimuliranih vrijednosti. Kao alternativa i najbolja aproksimacija, dobivena rezultatima χ^2 testa, pokazuje se kernel estimacijska funkcija (engl. *Kernel density estimation*, KDE). Kernel estimacijska funkcija je neparametarska metoda procjene funkcije gustoće odabranih podataka korištenjem težinskih funkcija gustoće (engl. *kernels*). Postoji više vrsta kernela, no za potrebe rada korišteni su kerneli normalne standardne razdiobe s optimiziranim spektrom - rasipanjem (engl. *bandwidth*). Rezultantna estimacijska KDE funkcija zapravo predstavlja superpoziciju zasebnih kernela, odnosno zbroj više Gaussovih krivulja normalne distribucije (za slučaj u diplomskom radu) [41].

5. Rezultati i diskusija

5.1. Struktura energijskih vrpca

Prvi korak analize rezultata se očituje u pregledu disperzijskih ili energijskih dijagrama za opis strukture energijskih vrpca u idealnim GeS nanovrpca. Matrični izračun vlastitih vrijednosti dozvoljenih energijskih stanja nanovrpca opisan je modelom interakcija među najbližim susjednim orbitalama unutar kristalne rešetke prikazanim u metodologiji. U izračunu su korišteni lokalizirani MLWFs hamiltonijani nanovrpca dobiveni "wannieriziranjem" DFT hamiltonijana. Na Slici 5.1a) je označena struktura energijskih vrpca za GeS nanovrpca najmanje širine $5GeSNR$, na Slici 5.1b) je prikazana disperzija za $6GeSNR$ i na Slici 5.1c) za $8GeSNR$. Disperzija je izračunata za 25001 k točku u k -prostoru duž $\Gamma - X$ linije, prikazane na osi apscisa.

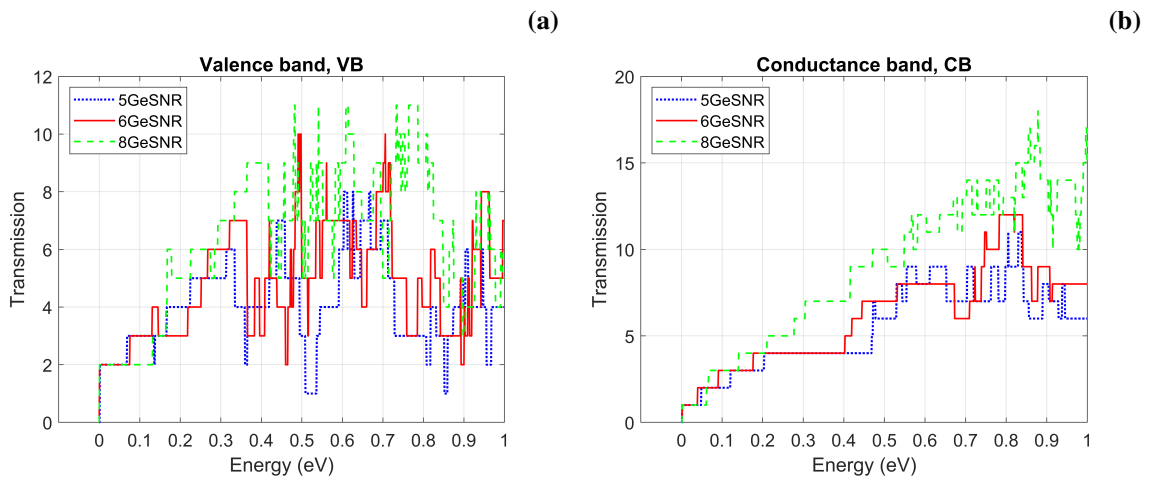
Pregled disperzijskih dijagrama ukazuje na indirektni zabranjeni pojas za sve tri širine GeS nanovrpca, gdje se u Γ točki nalazi dno vodljivog pojasa (engl. *conductance band minimum*, CBM), dok se vrh valentnog pojasa (engl. *valence band maximum*, VBM) nalazi duž $\Gamma - X$ linije. Disperzija je dodatno centrirana i posmaknuta tako da se sredina zabranjenog pojasa nalazi na 0 eV na osi ordinata. Za nanovrpca najmanje širine $5GeSNR$ zabilježeni zabranjeni pojas iznosi 1,89 eV. Dodatnim povećanjem širine nanovrpca zabilježen je trend smanjenja širine zabranjenog pojasa kao posljedice slabljenja kvantnog ograničenja u širim nanovrpca (engl. *quantum confinement*). Za $6GeSNR$ smanjena širina zabranjenog pojasa iznosi 1,83 eV, a za $8GeSNR$ 1,74 eV. Aproksimacijom $E - k$ profila parabolom u okolini CBM i VBM, zabilježena je malo manja zakrivljenost vrpca u vodljivom pojasu ukazujući na veću efektivnu masu elektrona u odnosu na šupljine u GeS nanovrpca. Ovakvo ponašanje "težih" elektrona ukazuje na bolju pokretljivost i vodljivost šupljina u GeS nanovrpca za transport na nižim iznosima lateralnog električnog polja [27, 28].



Slika 5.1: Prikaz $E - k$ dijagrama 2D GeS nanovrpca u linearnom mjerilu. Na slici (a) je prikazana disperzija za $5GeSNR$, na slici (b) za $6GeSNR$ i na slici (c) za $8GeSNR$.

5.2. Idealna transmisija nanovrpca

Nakon provedene analize energijske strukture GeS nanovrpca, izvršen je iterativni proces NEGF simulacija za izračun transmisijske funkcije između idealnih kontakata za sve tri širine idealnih nanovrpca. Transmisija je izračunata u 640 energijskih točaka na promatranom energijskom spektru od 5 eV. Na Slici 5.2a) je prikazana izračunata transmisija u valentnom pojasu za energijski spektar od 1 eV ispod VBM-a. Točka 0 eV predstavlja VBM. Na susjednoj Slici 5.2b) je prikazana transmisija vodljivog pojasa na energijskom spektru 1 eV iznad CBM-a. Točka 0 eV, za vodljivi pojas, predstavlja CBM.

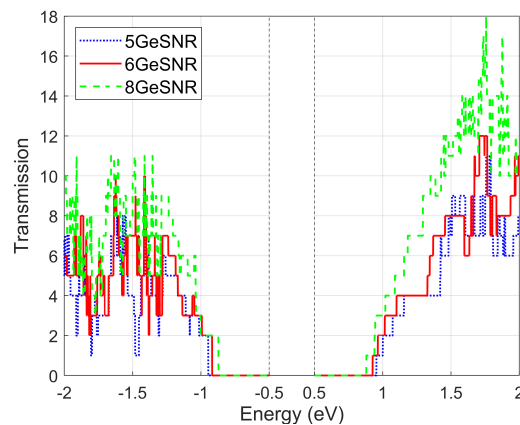


Slika 5.2: Prikaz transmisije idealnih GeS nanovrpca ovisno o energiji u linearnom mjerilu. Na slici (b) je prikazana transmisija u valentnom pojasu, a na slici (a) u vodljivom pojasu. Plavom isprekidanom linijom su prikazani rezultati za $5GeSNR$, crvenom linijom za $6GeSNR$ te zelenom isprekidanom linijom za $8GeSNR$.

Transmisijska funkcija u valentnom pojasu stepeničastog je oblika, karakterističnog za transmisiju u 1D i "kvazi-1D" strukturama, kao što su nanovrpce, no opisana je s mnogostrukim ispreplitanjima između tri različite širine GeS nanovrpce na cijelom energijskom spektru. Ovakvo ponašanje je pomalo iznenađujuće jer očekujemo da transmisija raste za nanovrpce veće širine zbog povećanja broja energijskih podpojaseva u širim nanovrpca (Slika 5.1). Na energijama do 0,15 eV ispod VBM-a nanovrpca srednje širine $6GeSNR$ ima najveće iznose transmisije.

Transmisijska funkcija u vodljivom pojasu prati monotoniji stepeničasti trend, gdje se povećanjem širine nanovrpce povećava i iznos transmisije. Ispreplitanja nastupaju tek na energijama većim od 0,5 eV iznad CBM-a. Transmisijska funkcija između 0,2 i 0,4 eV poprima konstantan iznos za nanovrpce najmanje širine, $5GeSNR$ i $6GeSNR$, s tek manjim izmjenama za najširu nanovrpcu $8GeSNR$.

Usporedba valentnog i vodljivog pojasa prikazana na Slici 5.3 ukazuje na podjednake iznose transmisije za energije manje od 0,5 eV ispod/iznad VBM/CBM, s manjom iznimkom ispreplitanja u valentnom pojasu. Tek na energijama iznad 0,5 eV ispod/iznad VBM/CBM iznosi transmisijske funkcije u vodljivom pojasu postaju 40% veći u odnosu na valentni pojas. Zapaženi trend ukazuje na bolji transport elektrona nego šupljina za veće kinetičke energije, odnosno za veće iznose lateralnog polja. Oblik transmisijske funkcije dodatno potvrđuje hipoteze povećanja iznosa zabranjenog pojasa smanjenjem širine nanovrpce i smanjenje transmisije za uže nanovrpce zbog manjeg broja vodljivih podpojaseva u okolini CBM i VBM.



Slika 5.3: Prikaz usporedbe transmisije idealnih GeS nanovrpce za valentni i vodljivi pojas u linearnom mjerilu. Na lijevom dijelu je prikazana transmisija u valentnom pojasu, a na desnom u vodljivom pojasu. Plavom isprekidanom linijom su prikazani rezultati za $5GeSNR$, crvenom linijom za $6GeSNR$ te zelenom isprekidanom linijom za $8GeSNR$.

5.3. Utjecaj vakancija na transportna svojstva

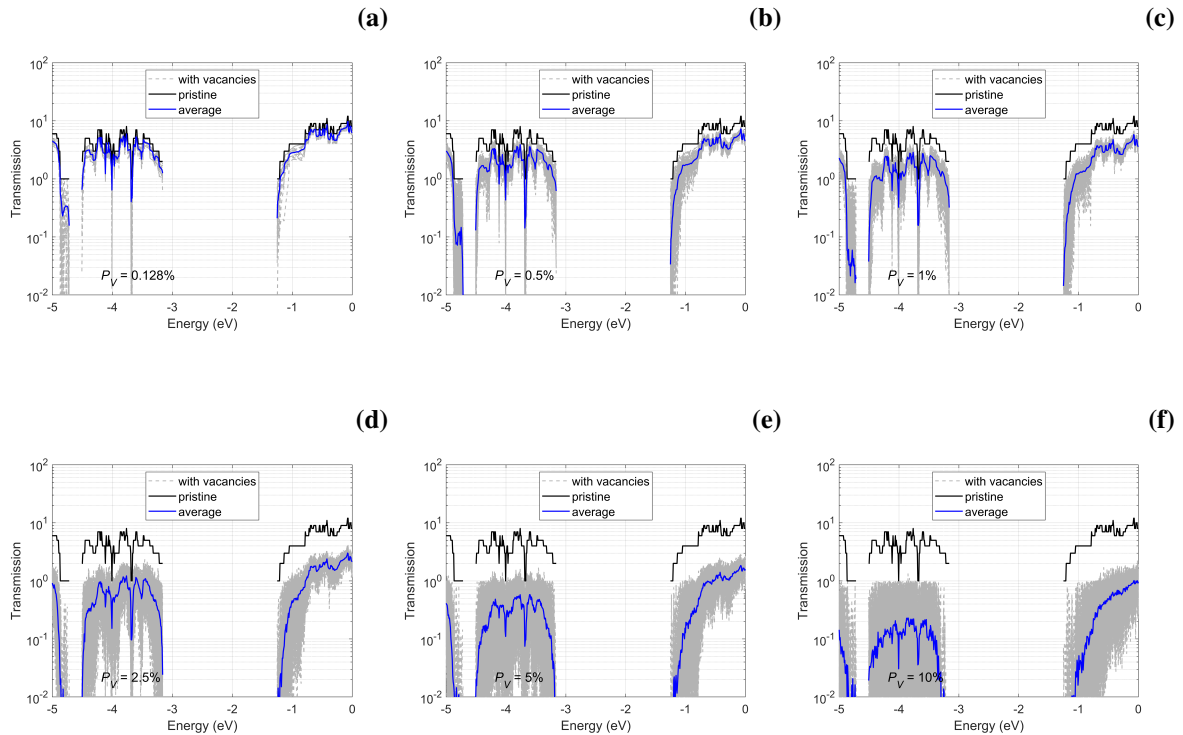
Analiza idealnih GeS nanovrpca pokazala je slične trendove i zaključke kao što je dobiveno u literaturi za nanovrpce drugih 2D materijala [28, 7, 3], no konačni cilj diplomskog rada je prezentirati utjecaj defekata u kristalnim rešetkama na transportna svojstva GeS nanovrpca. Utjecaj defekata u kristalnim rešetkama se u radu prezentira kroz tri veličine: transmisijska funkcija, transportni zabranjeni pojas, te vodljivost elektrona i šupljina. Prvi tip defektnih simulacija su vakancije i analiza utjecaja vakancija je započeta pregledom transmisijskih funkcija triju različitih GeS nanovrpca.

5.3.1. Utjecaj vakancija na transmisiju

Odabrano je 6 različitih postotaka vakantnih atoma unutar svake nanovrpce: 0,128%, 0,5%, 1%, 2,5%, 5% i 10%. Prvi postotak predstavlja 1 defektni atom – vakanciju u sustavu za sve tri nanovrpce (posljedica zaokruživanja na cijeli broj atoma). Za svaki postotak vakancija je izvršeno 100 iterativnih NEGF simulacija opisanih u metodologiji za izračun transmisijske funkcije. Simulirani energijski spektar je bio širine 5 eV (od -5 eV do 0 eV) unutar 640 energijskih točaka, a dobiven je iz struktura energijskih vrpca GeS nanovrpca bez posmicanja sredine zabranjenog pojasa na 0 eV.

Utjecaj vakancija na transmisijsku funkciju za nanovrpca najmanje širine $5GeSNR$ prikazan je na Slici 5.4. Već su za situaciju gdje je $P_V = 0,5\%$, (vidljivo na Slici 5.4b), u okolini ruba zabranjenog pojasa, uočeni prosječni propadi transmisije (plava linija na grafu) za 10 puta u odnosu na idealnu nanovrpca. Navedeni strmi propadi će utjecati na drastičan pad vodljivosti elektrona i šupljina za energije blizu ruba zabranjenog pojasa. Dodatnim povećanjem vakancija u $5GeSNR$, propad prosječne transmisije se proširuje na energije duboko u valentnom i vodljivom pojasu. Za postotke vakancija iznad 2,5% (Slika 5.4d) prosječna vrijednost transmisije pada više od 5 puta u odnosu na netaknutu nanovrpca, u vodljivom i valentnom pojasu. No daljnjim povećanjem vakancija, pad transmisije je veći u valentnom pojasu u odnosu na idealnu transmisiju, što pokazuje veći utjecaj vakancija na šupljine u GeS nanovrpca.

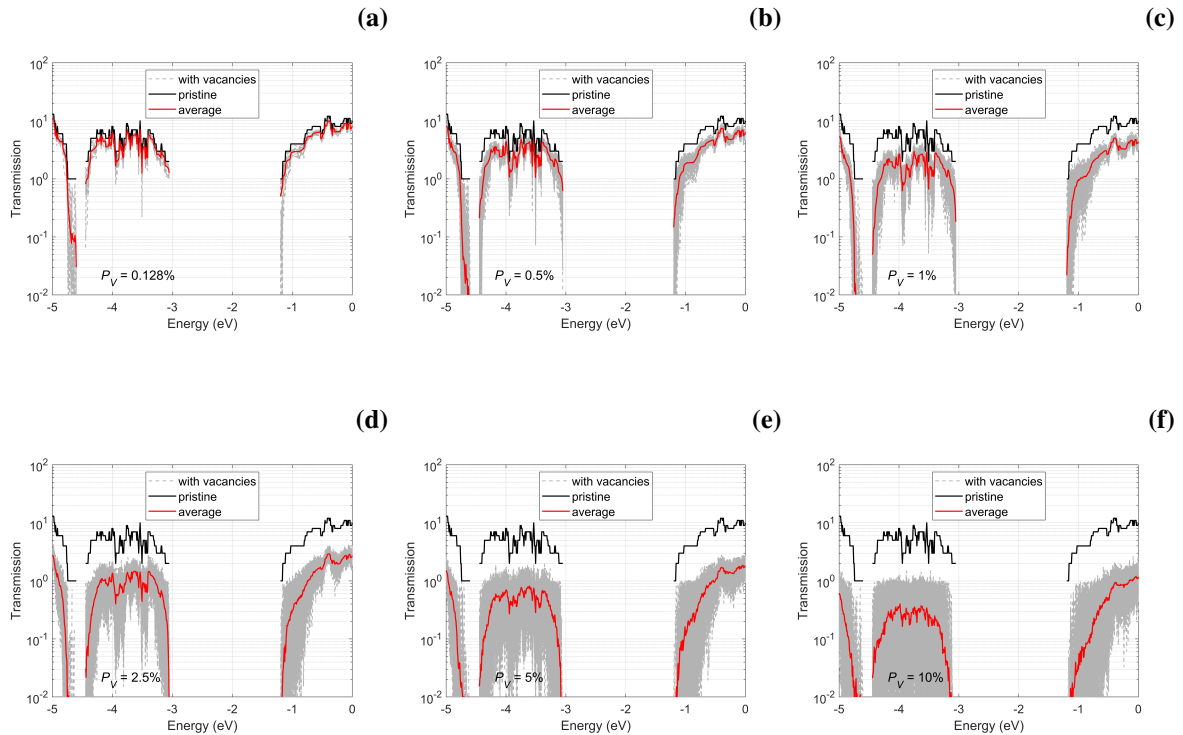
Povećanjem postotka vakancija uočava se i trend proširenje širine transportnog zabranjenog pojasa, uočen zbog pomicanja CBM i VBM točke lijevo, odnosno desno u energijskom spektru. Dodatno, nagli pad transmisije, tik uz rub zabranjenog pojasa, povećanjem udjela vakancija smanjuje nagib pomicanjem dublje unutar vodljivog i valentnog pojasa. Prosječan oblik transmisije prati oblik idealne transmisije, no za slučaj gdje je $P_V = 10\%$ (Slika 5.4f), u vodljivom pojasu transmisija prati oblik monotone krivulje u kojoj se ne naziru karakteristični stepeničasti segmenti transmisije 1D nanostrukture.



Slika 5.4: Prikaz transmisijske funkcije $5GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka vakancija - od (a) do (f). Plavom linijom je označena prosječna transmisijska funkcija za odabrani postotak vakancija. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak vakancija.

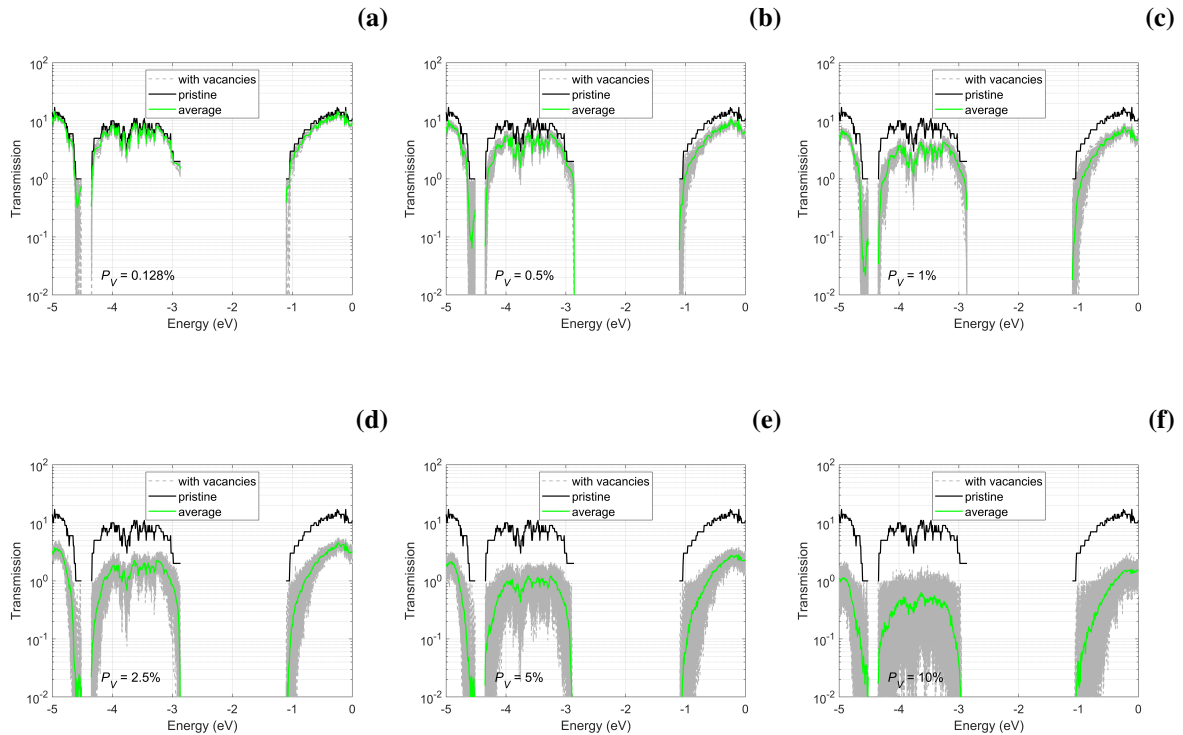
Kao posljedica korištenja uniformne slučajne distribucije odabira vakantnih atoma, povećanjem vakancija, proširuje se i varijanca transmisije $5GeSNR$. Ovakvo ponašanje je najbolje uočljivo praćenjem gustoće i oblika sivih krivulja koje pokazuju pojedinačne rezultate NEGF simulacija. Za najveći postotak vakancija gustoća i veličina sivog područja je najveća aludirajući na najveću varijancu vrijednosti transmisija. Opisani trend se pojavljuje za sve tri širine GeS nanovrpce. Povećanjem udjela vakancija od 0% do 10% prosječna vrijednost transmisije za $5GeSNR$ u valentnom pojasu padne približno 35-40 puta, dok je u valentnom pojasu taj pad manji te iznosi približno 25-30 puta.

Utjecaj vakancija na transmisijske funkcije za nanovrpce $6GeSNR$ i $8GeSNR$ prikazan je na Slici 5.5, odnosno Slici 5.6. Povećanjem širine GeS nanovrpce utjecaj vakancija se idalje očituje kroz nagli pad transmisije uz rub zabranjenog pojasa, povećanje varijance transmisije, naglo smanjenje prosječne transmisije te blagi porast širine zabranjenog pojasa. Za iznose udjela vakancija manjih od 0,5% oblik transmisijske funkcije $6GeSNR$ i $8GeSNR$ nanovrpce strogo prati idealni oblik transmisije koji se povećanjem udjela vakancija pretvara u monotoniju krivulju.



Slika 5.5: Prikaz transmissijske funkcije $6GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka vakancija - od (a) do (f). Crvenom linijom je označena prosječna transmissijska funkcija za odabrani postotak vakancija. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak vakancija.

Za $6GeSNR$ nanovrpca, uz rub zabranjenog pojasa, sa Slike 5.5b) je također uočljiv nagli pad transmissijske funkcije (crvena linija na grafu) od približno 10 puta u odnosu na idealne vrijednosti. Prosječne vrijednosti transmisije u valentnom i vodljivom pojasu su približno 5 puta manje u odnosu na idealne vrijednosti za slučaj gdje je $P_V = 2,5\%$, (jasno uočljivo na Slici 5.5d). Pad prosječnih vrijednosti transmisije u valentnom pojasu je oko 25% veći nego li u vodljivom pojasu, što je manja razlika u odnosu na užu $5GeSNR$ nanovrpca. Povećanjem udjela vakancija od 0% do 10% (Slika 5.5f) zabilježen je prosječni pad transmisije oko 25-30 puta u valentnom pojasu i 20-25 puta u vodljivom pojasu. Uspoređujući s užom $5GeSNR$ nanovrpcom, šira nanovrpca pokazuju veću otpornost na utjecaj vakancija u vodljivom i valentnom pojasu. Proširenjem nanovrpce smanjuje se i apsolutna varijanca u vrijednostima transmissijske funkcije, koja se očituje u manjoj površini "sivog područja" u okolini prosječne vrijednosti transmisije. Stoga se može zaključiti da su šire 1D nanovrpce imunije na vakancije nego uže nanostrukture, što se slaže s rezultatima za grafenske nanovrpce iz literature [42].



Slika 5.6: Prikaz transmisijske funkcije $\delta GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka vakancija - od (a) do (f). Zelenom linijom je označena prosječna transmisijska funkcija za odabrani postotak vakancija. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak vakancija.

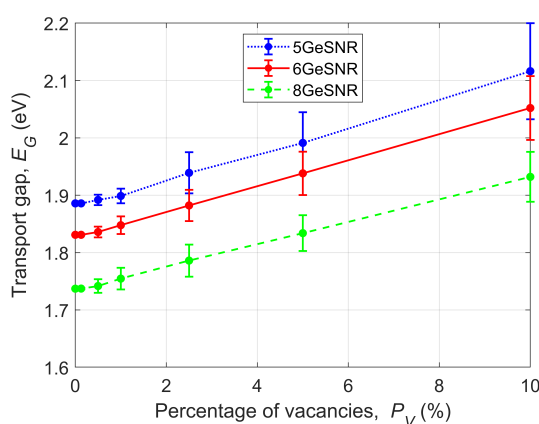
Rezultati za $\delta GeSNR$ nanovrpce pokazuju još strmiji pad transmisije uz rub zabranjenog pojasa, gdje je za slučaj sa Slike 5.6b) zabilježen pad (zeleno linija na grafu) od približno 80 puta u odnosu na idealne vrijednosti. Ovakav nagli pad dodatno smanjuje vrijednosti vodljivosti elektrona i šupljina za energije u okolini ruba zabranjenog pojasa, zone koja je dominantna za opis transporta nosilaca u elektronskim strukturama, poput transporta na vrhu potencijalne barijere u kanalu između uvoda i odvoda u FET-u. Prosječne vrijednosti transmisije u valentnom i vodljivom pojasu bilježe identičan pad, kao i u prethodne dvije nanovrpce, od 5 puta u odnosu na idealne vrijednosti za slučaj gdje je iznos $P_V = 2,5\%$, (vidljivo na Slici 5.6d). Pad prosječnih vrijednosti transmisije u valentnom pojasu je oko 5-10% veći nego li u vodljivom pojasu, što ukazuje na trend veće simetričnosti utjecaja vakancija na vodljivi i valentni pojas za šire nanovrpce. Povećanjem postotka vakancija u nanovrpce od 0% do 10% (Slika 5.6f) zabilježen je prosječni pad transmisije oko 15-20 puta u valentnom pojasu i približno 15 puta u vodljivom pojasu. Dodatnim proširenjem nanovrpce, kao posljedice većeg broja atoma u nanovrpce, smanjuje se i apsolutna varijanca u vrijednostima transmisijske funkcije, odnosno "siva zona" smanjuje površinu za isti postotak vakancija. Navedeni rezultati dodatno potvrđuju veću otpornost širih GeSNR na utjecaj vakancija.

5.3.2. Utjecaj vakancija na transportni zabranjeni pojas

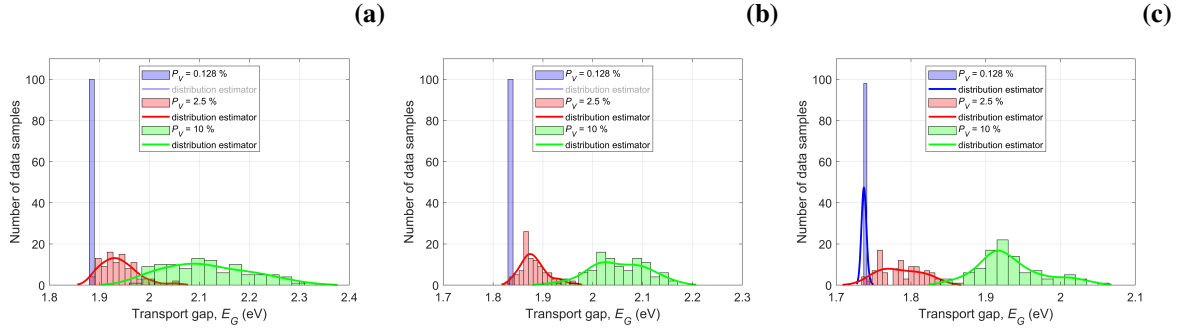
Usporedba utjecaja vakancija za sve tri širine GeS nanovrpce pokazala je jedinstveni trend blagog porasta iznosa E_G povećanjem postotka vakancija. Rezultati su pokazali kako je trend približno linearna funkcija, jednakog nagiba za sve tri nanovrpce. Sa Slike 5.7 je uočljiv prikaz linearnog rasta širine zabranjenog pojasa za svaku simuliranu nanovrpce. Najveća odstupanja od linearnog trenda su zabilježena za šire nanovrpce, $6GeSNR$ - crvena ravna linija i $8GeSNR$ - zelena isprekidana linija. Na grafu su kao markeri prikazane srednje vrijednosti iznosa širine transportnog zabranjenog pojasa nakon izvršenih 100 simulacija za svaki postotak vakancija, uz zabilježenu standardnu devijaciju prikazanu kao liniju pogreške (engl. *error bar*).

Za slučaj $5GeSNR$ nanovrpce širina zabranjenog pojasa raste od 1,886 eV, za slučaj idealne nanovrpce, do 2,116 eV za 10% vakancija unutar nanovrpce. Vrijednost standardne devijacije, raste od 0 eV do 0,092 eV za porast P_V od 0% do 10%. Širina transportnog zabranjenog pojasa u $6GeSNR$, povećanjem postotka vakancija od 0% do 10%, raste od idealno 1,831 eV do 2,052 eV, dok standardna devijacija raste od 0 eV do 0,06 eV. Za najširu nanovrpce, za isti porast postotka vakancija, vrijednost E_G se širi od 1,737 eV do 1,932 eV, uz promjenu standardne devijacije od 0 eV do 0,046 eV.

Dobiveni rezultati ukazuju na približno jednak porast vrijednosti E_G za sve tri GeS nanovrpce, čija prosječna vrijednosti iznosi 0,0215 eV za porast postotka vakancija od 1%. Za porast P_V od 0% do 10%, vrijednost E_G triju GeS nanovrpce približno poraste za 0.215 eV, što je u prosjeku rast od 12%. U realnim nanostrukturama se očekuje nizak P_V , a promjena i za ekstremno visoki P_V od 10% je prihvatljiva radi porasta E_G svega 12%.



Slika 5.7: Prikaz ovisnosti širine transportnog zabranjenog pojasa ovisno o postotku vakancija. Plavom točkastom linijom je označena $5GeSNR$, crvenom ravnom linijom $6GeSNR$ i zelenom isprekidanom linijom $8GeSNR$ nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak vakancija.



Slika 5.8: Prikaz analize distribucije dobivenih širina transportnog zabranjenog pojasa za sve tri GeS nanovrpce za 100 izvršenih simulacija. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_V = 0,128\%$ (plava boja), $2,5\%$ (crvena boja) i 10% (zelena boja). Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

Eliminacijom jednog atoma, odnosno za slučaj gdje je $P_V = 0,128\%$, srednja vrijednost iznosa širine zabranjenog pojasa za $5GeSNR$ i $6GeSNR$ nanovrpce ostaje identična kao i u idealnom slučaju, bez vakancija. Objašnjenje ovakvog trenda je posljedica slabijeg utjecaja manjeg P_V na transmisiju i E_G . Za najširu nanovrpce, $8GeSNR$, postoji minimalno rasipanje rezultata uočeno na Slici 5.8c). Razlog postojanog rasipanja može se objasniti većim brojem atoma unutar same nanovrpce, a samim time i većom postignutom razlučivosti broja atoma po promatranom energijskom spektru.

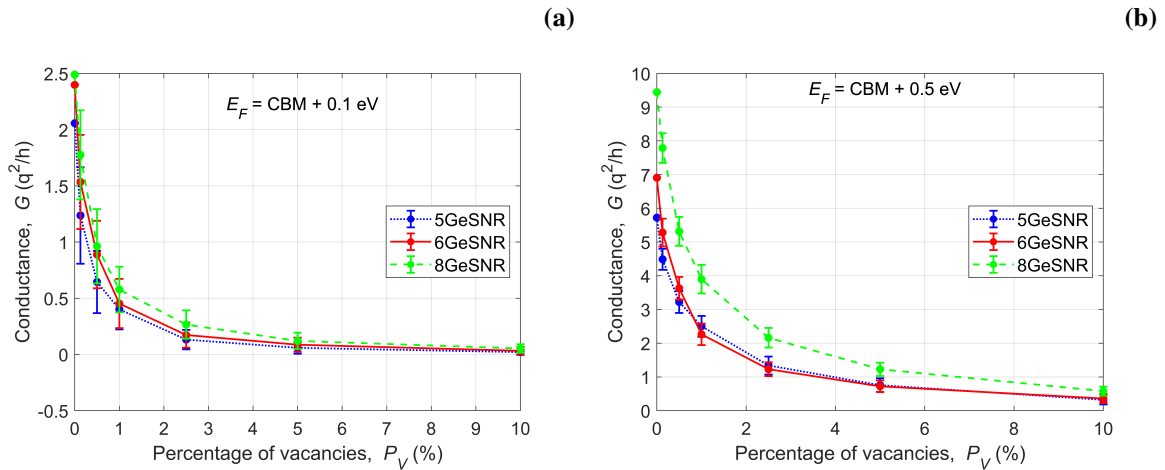
Povećanjem postotka vakancija u nanovrpce zabilježen je trend većeg rasipanja rezultata, odnosno porasta iznosa estimirane standardne devijacije. Razlog tomu je degradirani oblik nanovrpce, kao i sama priroda slučajnog uzorkovanja prilikom kreiranja vakancija, gdje povećanjem postotka vakancija sve više atoma ulazi u bazen stohastičke generacije vakancija. Za najužu nanovrpce, sa Slike 5.8a), distribucija rezultata najbolje prati oblik funkcije gustoće standardne normalne distribucije. Za šire nanovrpce uočava se više "brežuljaka" aproksimirane funkcije gustoće (puna linija na grafovima), za iznose vakancija $P_V = 2,5\%$ i 10% .

Povećanjem širine nanovrpce se dodatno smanjuje rasipanje vrijednosti iznosa zabranjenog pojasa, za iste iznose postotka vakancija, potvrđujući tezu o većoj otpornosti i robusnosti širih GeS nanovrpce. Za sve tri nanovrpce rezultatna gustoća vjerojatnosti je estimirana korištenjem normalne kernel funkcije za aproksimaciju gustoće razdiobe (KDE). Normalna KDE za bazne funkcije ("kernele") koristi funkcije gustoće normalne standardne razdiobe za opis ukupne distribucije rezultata, kao što je opisano u uvodnom poglavlju.

5.3.3. Utjecaj vakancija na vodljivost elektrona

Idući korak u razmatranju utjecaja vakancija je izračun vodljivosti elektrona i šupljina na sobnoj temperaturi od 300 K. Analiza započinje opisom posljedica utjecaja vakancija na vodljivost elektrona u vodljivom pojasu. Formula za izračun vodljivosti korištenjem transmisijske funkcije i Fermi-Diracove raspodjele je prikazana u metodologiji (4.4). Vodljivost elektrona se računala za dvije različite Fermijeve energije (E_F), ne bi li se uspješno prikazao efekt vakancija za manje i veće iznose kinetičke energije nosilaca. Namještanje Fermijeve energije u nanovrpca reprezentira efekt narinuća većeg napona nad kanalom nanovrpce, nalik na postavljanje napona upravljačke elektrode (U_G) FET tranzistora.

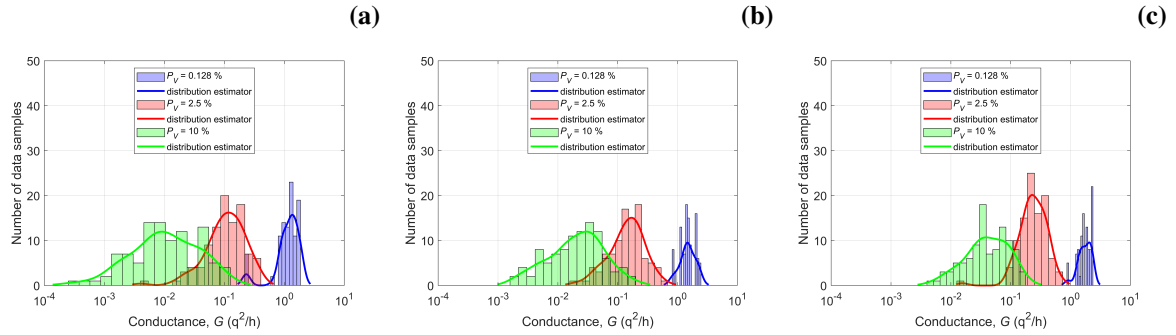
Na Slici 5.9a) je prikaz ovisnosti diskretne kvantne vodljivosti o različitim postotcima vakancija za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV iznad ruba vodljivog pojasa (CBM). Mjerna jedinica za vodljivost je iskazana po spinu kao q^2/h , gdje h predstavlja Planckovu konstantu, a q jedinični naboj elektrona. Utjecaj vakancija se očituje u drastičnom padu vrijednosti vodljivosti elektrona povećanjem broja vakantnih atoma, поближе opisanom hiperboličnom krivuljom za sve tri nanovrpce. Drastičan pad je zabilježen za obje Fermijeve razine prikazane na Slikama 5.9a) i 5.9b). Sa Slike 5.9a) je za $P_V = 1\%$ uočljiv pad vrijednosti od približno 5 puta u odnosu na idealne (bez vakancija) GeS nanovrpce. Za usporedbu, povećanjem Fermijeve razine u slučaju sa Slike 5.9b), pad za $P_V = 1\%$ iznosi prosječno 2,5 puta za najužu 5GeSNR i najširu 8GeSNR nanovrpce, dok je za 6GeSNR zabilježen pad od 3 puta u odnosu na idealnu nanovrpce.



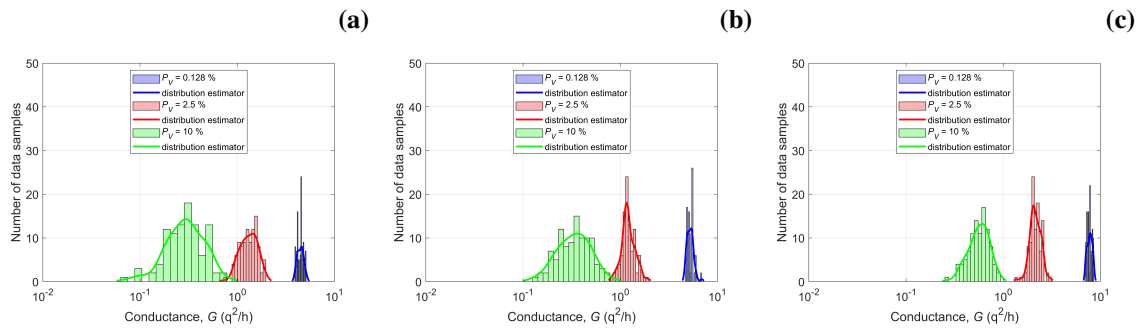
Slika 5.9: Prikaz ovisnosti vodljivosti elektrona triju GeS nanovrpce o postotku vakancija u linearnoj skali. Plavom točkastom linijom je označena 5GeSNR, crvenom ravnom linijom 6GeSNR i zelenom isprekidanom linijom 8GeSNR nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak vakancija. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za Fermijevu energiju koja se nalazi 0,1 eV iznad CBM, a na slici pod (b) za Fermijevu energiju 0,5 eV iznad CBM.

Ovo odstupanje u padu vrijednosti nije izrazitog značaja jer se prosječna vrijednost za $6GeSNR$ nalazi unutar raspona vrijednosti za najužu $5GeSNR$ nanovrpce. Šire nanovrpce pokazuju veće iznose vodljivosti zbog većih iznosa transmisije duž nanovrpce. Funkcija vodljivosti je dodatno opisana drastičnim padom vrijednosti za postotke vakancija iznad 2,5%. Za slučaj sa Slike 5.9a), taj pad u odnosu na idealne nanovrpce iznosi preko 10 puta uz znatno povećanje varijacija rezultata čije vrijednosti bivaju identične srednjim vrijednostima vodljivosti elektrona. Isti trend je zabilježen i sa Slike 5.9b) gdje je taj pad vrijednosti oko 5 puta. Izneseni rezultati pokazuju i potvrđuju veću osjetljivost vodljivosti elektrona za Fermijeve energije bliže rubu vodljivog pojasa, u energetsom području dominantom za opis transporta elektrona.

Dodatna analiza distribucije i varijance, odnosno standardne devijacije, rezultata vodljivosti elektrona je provedena i prikazana na Slikama 5.10 i 5.11. Rezultati vodljivosti svih nanovrpca su prikazani u logaritamskoj skali radi lakšeg prikaza varijance i distribucijskih krivulja. Za obje razine Fermijevih energija i pojedine postotke aproksimacijska funkcija gustoće u 93% slučajeva prati kernel estimacijsku funkciju - neparametarsku aproksimaciju za distribucijske krivulje. Uočljivo je kako se povećanjem širine vrpce smanjuje rasipanje i devijacija rezultata, a dodatno smanjenje rasipanja razina vodljivosti je postignuto podizanjem razine Fermijeve energije u nanosustavu. Na Slici 5.11 se mogu uočiti stisnutiji "paketi" rezultata vodljivosti triju nanovrpca za pojedine odabrane postotke i dodatno smanjenje preklapanja vrijednosti vodljivosti za različite postotke vakancija u nanovrpcama. Zabilježeni rezultati pokazuju bolju kontrolu i otpornost vodljivosti na vakancije za Fermijevu energiju koja je udaljenija od ruba vodljivog pojasa. Udaljavanjem od ruba vodljivog pojasa iz disperzijskih dijagrama (Slika 5.1) je uočljivo popunjavanje viših stanja s gušćim energijskim spektrom koji utječu na veću otpornost sustava na vakancije.



Slika 5.10: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti elektrona u logaritamskoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV iznad CBM-a za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_V = 0,128\%$ (plava boja), $2,5\%$ (crvena boja) i 10% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

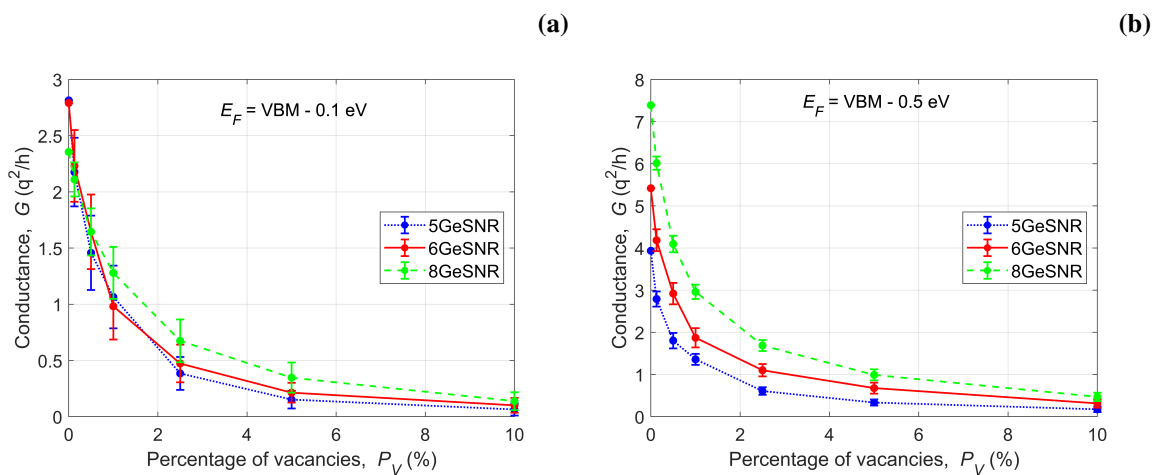


Slika 5.11: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti elektrona u logaritamskoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,5 eV iznad CBM-a za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_V = 0,128\%$ (plava boja), $2,5\%$ (crvena boja) i 10% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

5.3.4. Utjecaj vakancija na vodljivost šupljina

Nakon analize vodljivosti elektrona provedena je i analiza vodljivosti šupljina na sobnoj temperaturi od 300 K. Korištene jednadžbe su prikazane u izrazu (4.4), a postupak obrade rezultata analogan je analizi za elektrone. Na Slici 5.12a) je prikaz ovisnosti vodljivosti o različitim postotcima vakancija za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV ispod ruba valentnog pojasa (VBM). Mjerna jedinica za vodljivost je također iskazana po spinu kao q^2/h , gdje h predstavlja Planckovu konstantu, a q jedinični naboj elektrona. Trend naglog pada vodljivosti šupljina pod utjecajem vakancija prati oblik hiperbole, nalik na slučaj za elektrone. Drastičan pad je zabilježen za obje namještene Fermijeve razine prikazane na Slikama 5.12a) i 5.12b).

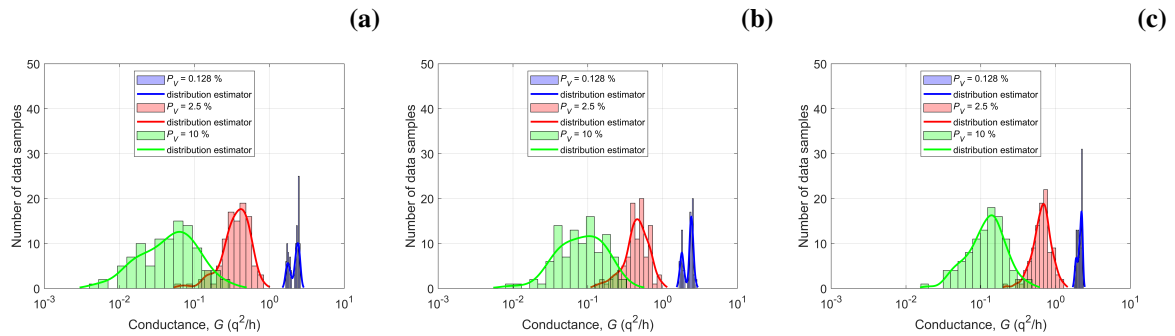
Sa Slike 5.12a) je za $P_V = 1\%$ uočljiv pad vrijednosti prosječnog iznosa od 2,3 puta u odnosu na idealne (bez vakancija) GeS nanovrpce. Vidljiv je i neočekivan trend gdje se povećanjem širine nanovrpca ispod 1% vakancija smanjuje iznos vodljivosti šupljina. Ovakav fenomen je posljedica preklapanja idealne transmisijske funkcije u valentnom pojasu (Slika 5.2a). Za usporedbu, povećanjem Fermijeve razine u slučaju sa Slike 5.12b), pad za $P_V = 1\%$ iznosi prosječno 2,7 puta za sve nanovrpce. Udaljavanjem od ruba valentnog pojasa pad vrijednosti vodljivosti do 1% vakancija se povećava i biva ujednačeniji za sve tri različite širine nanovrpca. Ovakvi rezultati pokazuju bolja svojstva i veću otpornost vodljivosti šupljina, u odnosu na elektrone, na utjecaj vakancija u GeS nanovrpce.



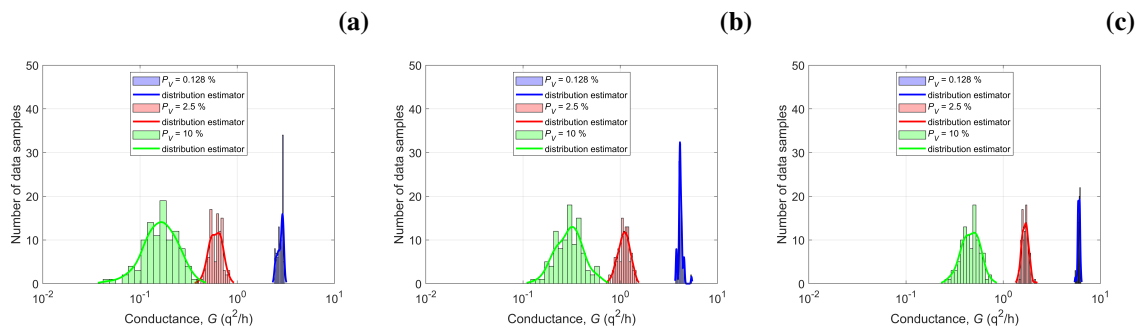
Slika 5.12: Prikaz ovisnosti vodljivosti šupljina triju GeS nanovrpca o postotku vakancija u linearnoj skali. Plavom točkastom linijom je označena $5GeSNR$, crvenom ravnom linijom $6GeSNR$ i zelenom isprekidanom linijom $8GeSNR$ nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak vakancija. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za Fermijevu energiju koja se nalazi 0,1 eV ispod VBM, a na slici pod (b) za Fermijevu energiju 0,5 eV ispod VBM.

Uspoređujući s vrijednostima vodljivosti elektrona za Fermijevu energiju 0,1 eV iznad CBM, vrijednosti vodljivosti šupljina za Fermijevu energiju 0,1 eV ispod VBM poprimaju identične vrijednosti, no pad vodljivosti ispod 1% vakancija je dvostruko manji za šupljine. Funkcija vodljivosti je dodatno opisana drastičnim padom vrijednosti za postotke vakancija iznad 2.5%. Za slučaj sa Slike 5.12a), taj pad u odnosu na idealne nanovrpce iznosi preko 7 puta za *5GeSNR*, 6 puta za *6GeSNR* i približno 5 puta za *8GeSNR*. Isti trend je zabilježen i sa Slike 5.12b) gdje je taj pad vrijednosti vodljivosti približno 5 puta za sve tri nanovrpce, u odnosu na idealne nanovrpce. Udaljenjem Fermijeve energije od ruba valentnog pojasa pad vrijednosti vodljivosti sve manje ovisi o širini nanovrpce, no općenito šire nanovrpce bilježe manji pad vrijednosti vodljivosti elektrona i šupljina. Vodljivosti šupljina za Fermijevu energiju koja je 0,5 eV ispod VBM bilježe 25% do 40% manje vrijednosti vodljivosti za iste iznose postotaka vakancija u odnosu na vodljivosti elektrona za Fermijevu energiju koja je 0,5 eV iznad CBM. Iako su iznosi vodljivosti šupljina manji, apsolutni pad vrijednosti vodljivosti je identičan za drugu razinu Fermijeve energije elektrona i šupljina.

Dodatna analiza distribucije i varijance rezultata (standardne devijacije) vodljivosti šupljina je provedena i prikazana na Slikama 5.13 i 5.14. Rezultati vodljivosti svih nanovrpce su kao i za elektrone prikazani u logaritamskoj skali radi lakšeg prikaza varijance i distribucijskih krivulja. Za obje razine Fermijevih energija i pojedine postotke aproksimacijska funkcija gustoće u 91% slučajeva prati kernel estimacijsku funkciju (KDE) za distribucijske krivulje. Trend smanjena rasipanja i devijacije rezultata povećanjem širine nanovrpce i podizanjem Fermijeve razine je također uočljiv i za slučaj šupljina. Na Slici 5.13 se mogu uočiti manji iznosi rasipanja vodljivosti šupljina nego elektrona na Slici 5.10, čime se dodatno potvrđuje veća otpornost na vakancije i pogodnija transportna svojstva šupljina u GeS nanovrpce. Na Slici 5.14 je uočljiva pojava "stisnutijih paketa" rezultata, odnosno minimalno rasipanje vodljivosti šupljina koje je manje površine nego u slučaju vodljivosti elektrona za drugu razinu Fermijeve energije.



Slika 5.13: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti šupljina u logaritamskoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV ispod VBM za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_V = 0,128\%$ (plava boja), $2,5\%$ (crvena boja) i 10% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.



Slika 5.14: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti šupljina u logaritamskoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,5 eV ispod VBM za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_V = 0,128\%$ (plava boja), $2,5\%$ (crvena boja) i 10% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

5.4. Utjecaj rubnih defekata na transportna svojstva

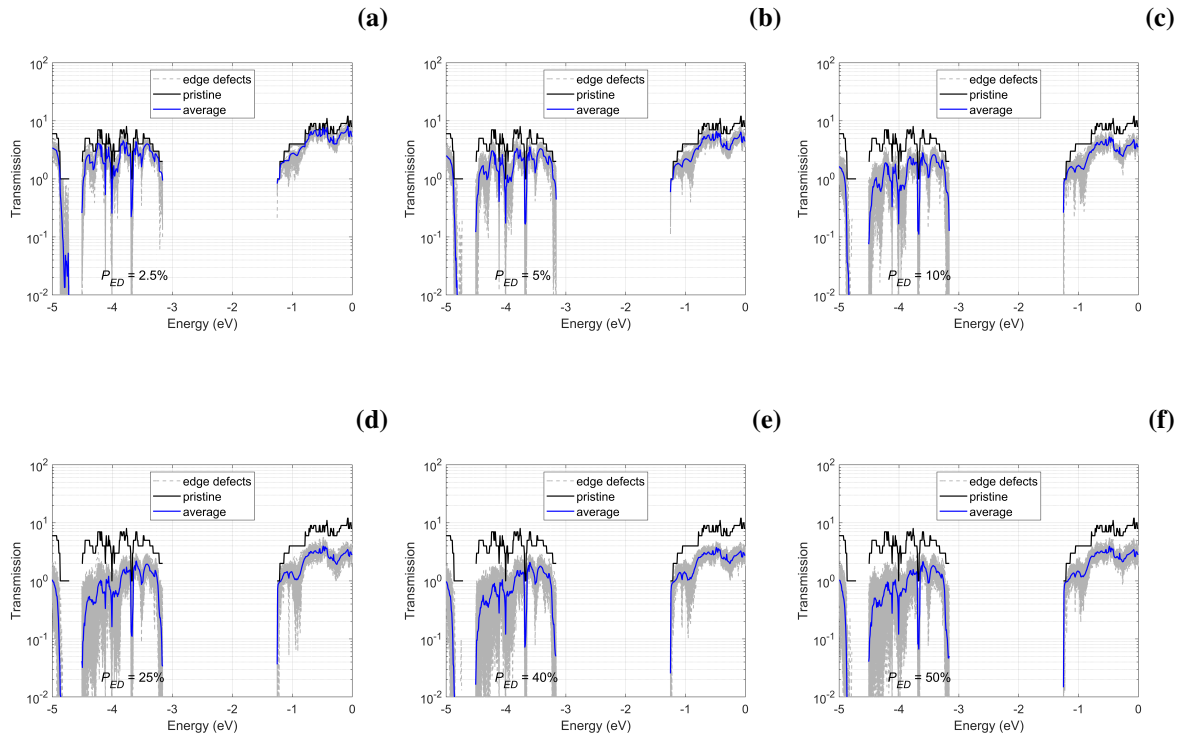
Nakon prikaza utjecaja vakancija, analizirat će se i utjecaj rubnih defekata na odabrana transportna svojstva. Analiza rezultata će uključivati i paralelnu usporedbu s utjecajem vakancija na promatrana svojstva GeS nanovrpce. Rubni defekti su realniji oblik kristalnih defekata u nanovrpca nego vakancije, stoga se može očekivati viši realni P_{ED} u odnosu na P_V [3, 42].

5.4.1. Utjecaj rubnih defekata na transmisiju

Odabrano je 6 različitih postotaka rubnih defekata-atoma unutar svake nanovrpce: 2,5%, 5%, 10%, 25%, 40% i 50%. Prvi postotak predstavlja 5 defektnih rubnih atoma u sustavu za sve tri nanovrpce. Taj postotak je odabran jer tek tada nastupa primjetniji utjecaj rubnih defekata na transportna svojstva nanovrpce. Sve tri nanovrpce imaju jednak broj sveukupno mogućih rubnih defekata, stoga pojedini postotci označuju jednak broj rubnih defekata za svaku GeS nanovrpce. Za svaki P_{ED} je izvršeno 100 iterativnih NEGF simulacija, identično kao i za analizu utjecaja vakancija. Simulirani energijski spektar je isti kao i za simulaciju utjecaja vakancija - širine 5 eV na 640 energijskih točaka. Utjecaj rubnih defekata na transmisijsku funkciju za nanovrpce najmanje širine $5GeSNR$ prikazan je na Slici 5.15.

Ispod $P_{ED} = 10\%$, (vidljivo na Slikama 5.15a), 5.15b) i 5.15c)), u okolini ruba zabranjenog pojasa, nisu uočeni veći prosječni propadi transmisije (plava linija na grafu) u vodljivom pojasu. Intenzivniji pad transmisije oko ruba vodljivog pojasa započinje tek iznad 10% rubnih defekata u nanovrpce, gdje vrijednost transmisije pada 10 puta u prosjeku od idealne transmisije. Za postotke ispod 10% pad transmisije je zabilježen na energijama koje su za 0,2 eV ili više udaljene od ruba vodljivog pojasa. Taj pad je u prosjeku (plava linija na grafu) 15% na svakih 2,5% rubnih defekata. Stoga energijski pojas od CBM do 0,1 eV iznad CBM-a ostaje približno netaknut, a transportna svojstva ostaju očuvana. S druge strane, u valentnom pojasu ispod $P_{ED} = 10\%$ je već za 2,5% rubnih defekata zabilježen nagli pad prosječne transmisije u okolini ruba samog valentnog pojasa u iznosu 2 puta prema idealnim vrijednostima. Za 10% rubnih defekata taj pad pak prosječno iznosi 10 puta. Iznad 5% rubnih defekata, pad transmisije je izraženiji dublje u valentnom pojasu za energije koje su za više od 0,5 eV udaljene od ruba VBM, dok je prosječan pad transmisije u vodljivom pojasu ujednačeniji.

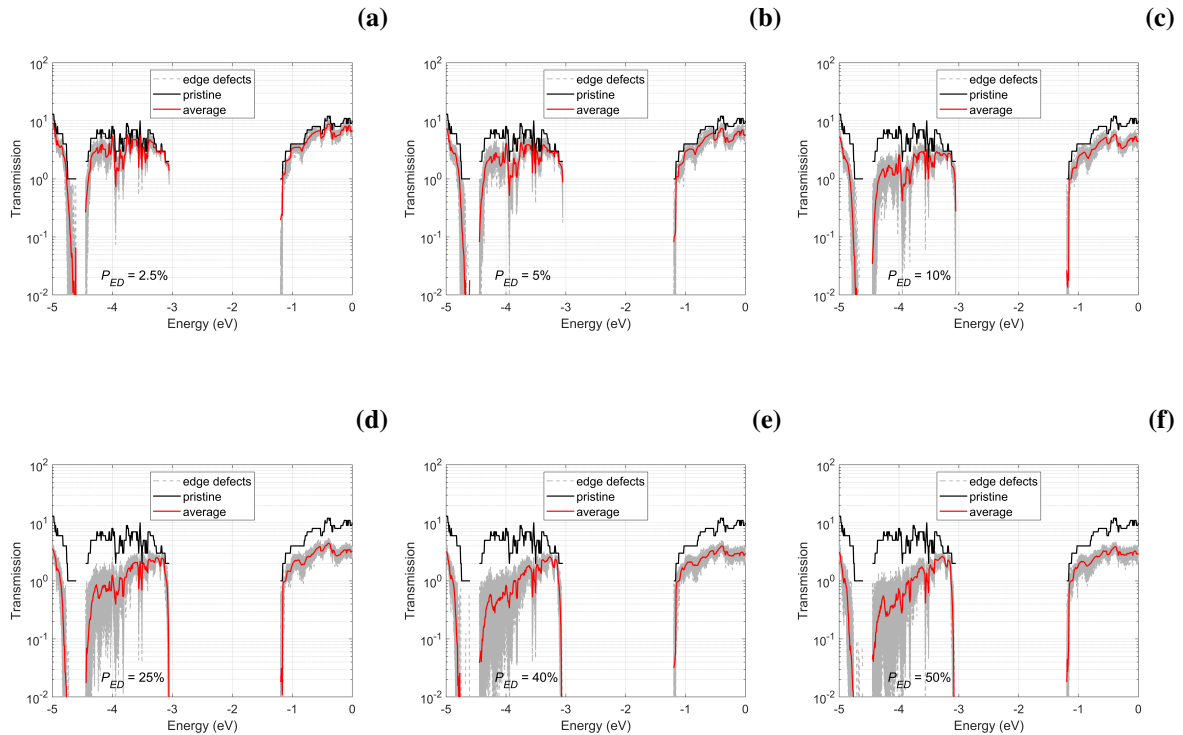
Povećanjem postotka rubnih defekata uočava se izraženiji pad prosječne transmisije dublje u valentnom pojasu (na višim stanjima) i izraženiji pad transmisije uz rub vodljivog pojasa. Iznad $P_{ED} = 10\%$, prosječni pad transmisije u vodljivom pojasu iznosi 60% (u odnosu na idealni slučaj) i ne mijenja se drastično daljnjim povećanjem rubnih defekata od 25% do 50%, jer nanovrpca za veće postotke rubnih defekata biva "umjetno" sužena i simulacije se



Slika 5.15: Prikaz transmisijske funkcije $5GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka rubnih defekata - od (a) do (f). Plavom linijom je označena prosječna transmisijska funkcija za odabrani postotak rubnih defekata. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak rubnih defekata.

više ne mogu odnositi na $5GeSNR$, već je možemo promatrati kao užu $4GeSNR$ nanovrpce. Isti trend se uočava i u valentnom pojasu, no zanimljiva pojava u valentnom pojasu je veliko odstupanje u padu prosječne transmisije. Ona nastupa iznad $P_{ED} = 25\%$, dublje u pojasu (energije udaljenije od 0,5 eV od VBM) gdje pad transmisije prosječno iznosi 3 puta više nego za energije koje su bliže VBM. Dodatnim povećanjem P_{ED} u nanovrpce je i zabilježeno povećanje varijance u rezultatima (siva krivulja na grafu), no povećanje varijance nije simetrično u vodljivom i valentnom pojasu. Valentni pojas zbog neujednačenog pada prosječne transmisije ima veće rasipanje rezultata i time pokazuje veću osjetljivost transporta šupljina u valentnom pojasu. Ukazujući na veći utjecaj rubnih defekata na transport i vodljivost šupljina, te veću otpornost vodljivog pojasa na rubne defekte.

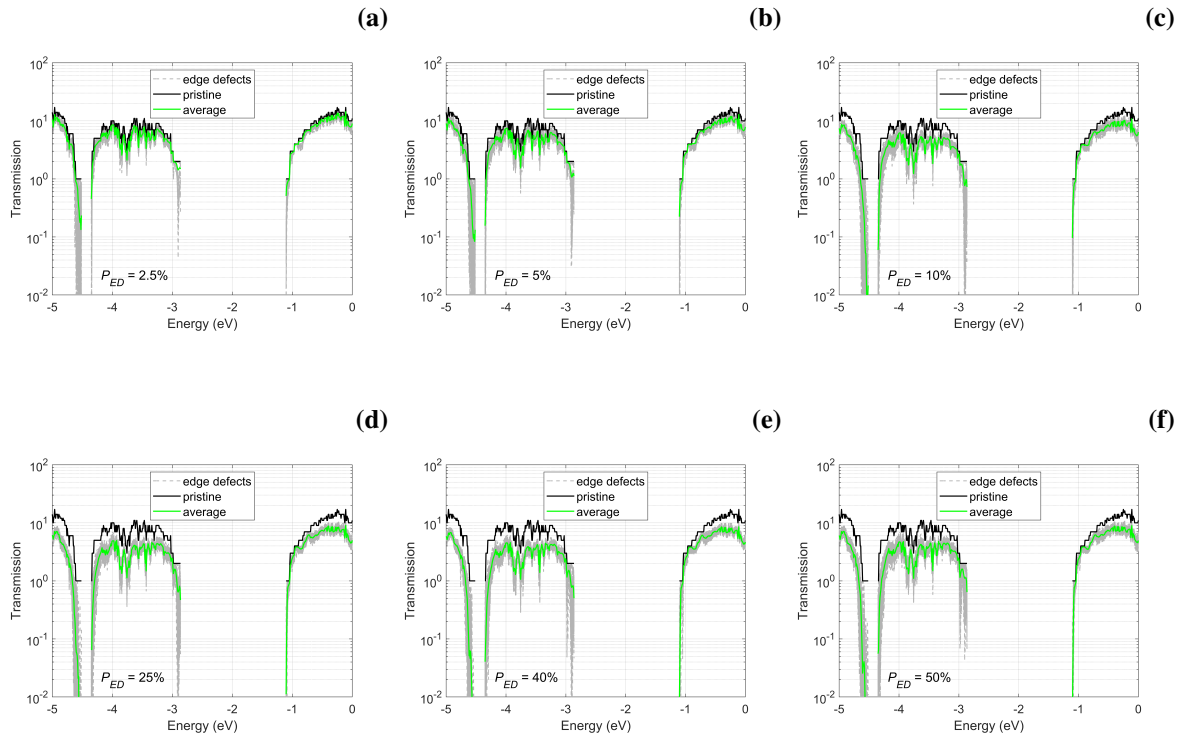
Utjecaj rubnih defekata na transmisijske funkcije za nanovrpce $6GeSNR$ i $8GeSNR$ prikazan je na Slici 5.16, odnosno Slici 5.17. Povećanjem širine GeS nanovrpce utjecaj rubnih defekata se, također, očituje kroz nagli pad transmisije uz rub zabranjenog pojasa i povećanje varijance prosječne transmisije. Nasuprot užoj nanovrpce, za slučaj kod $6GeSNR$ nagli pad transmisije uz rub vodljivog i valentnog pojasa nastupa već za $P_{ED} = 2,5\%$, gdje taj pad biva prosječno 10 puta u odnosu na idealne nanovrpce. Za $6GeSNR$ nanovrpce, uz rub



Slika 5.16: Prikaz transmisijske funkcije $6GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka rubnih defekata - od (a) do (f). Crvenom linijom je označena prosječna transmisijska funkcija za odabrani postotak rubnih defekata. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak rubnih defekata.

zabranjenog pojasa, na Slikama 5.16a), 5.16b) i 5.16c), je uočljiv prethodno spomenuti nagli pad transmisijske funkcije (crvena linija na grafu), koji je dodatno izraženiji u vodljivom pojasu. Porastom udjela rubnih defekata naglo pada i prosječna transmisija uz rub zabranjenog područja, pogotovo u valentnom pojasu gdje je za $P_{ED} = 25\%$ zabilježen pad od 100 puta u odnosu na idealnu nanovrpcu. Ponavljajući trend za postotke rubnih defekata od 25% do 50% je uočljiv i za $6GeSNR$ gdje vidimo kako je prosječan pad transmisije u vodljivom i valentnom pojasu približno konstantan. U tom slučaju, iznos pada u vodljivom pojasu je identičan kao i za $5GeSNR$ i iznosi 60% u odnosu na idealne vrijednosti. U valentnom pojasu je razlika prosječnog pada (u odnosu na idealnu nanovrpcu) na višim stanjima i stanjima bližim VBM-u (0,5 eV od ruba VBM je granica između podijele) 3 do 4 puta. Ovakav pad je neznatno veći nego li za užu $5GeSNR$ nanovrpcu. Zbog neujednačenog pada transmisije u valentnom pojasu porast varijance je puno veći nego li u vodljivom pojasu.

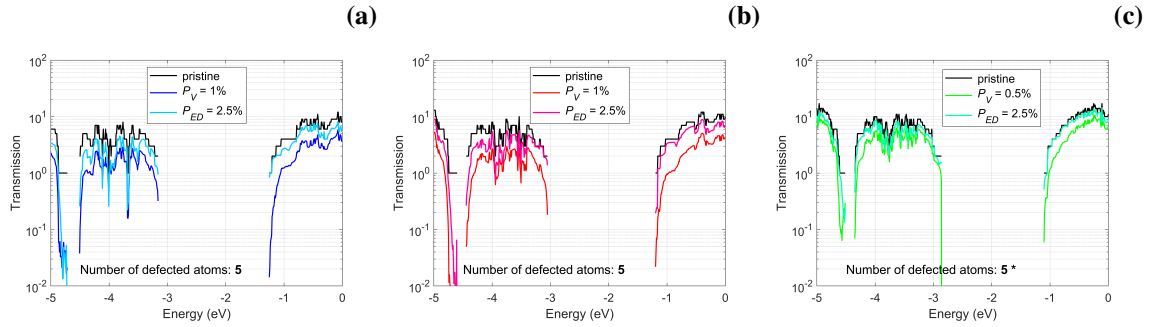
Za najširu nanovrpcu, $8GeSNR$, uočava se drastično veća otpornost na rubne defekte u vodljivom i valentnom pojasu (Slika 5.17). Prosječan pad transmisije je smanjen u valentnom pojasu i puno ujednačeniji s vodljivim pojasom. Najveći prosječan pad transmisije nastupa za $P_{ED} = 25\%$ i iznosi 2,2 puta u odnosu na idealnu nanovrpcu. Time najšira GeS



Slika 5.17: Prikaz transmisijske funkcije $8GeSNR$ u logaritamskoj skali za 6 postotaka rubnih defekata - od (a) do (f). Zelenom linijom je označena prosječna transmisijska funkcija za odabrani postotak rubnih defekata. Crnom linijom je označena idealna transmisija, dok su sivom isprekidanom linijom označeni pojedinačni rezultati ($N = 100$) transmisija za odabrani postotak vakancija.

nanovrpca pokazuje najveću imunost na rubne defekte kristalne rešetke. Zanimljiva stvar je uočljiva promatranjem ruba zabranjenog područja gdje se povećanjem udjela rubnih defekata ne povećava širina zabranjenog pojasa. Trend je to koji je zabilježen i za uže GeS nanovrpce, ukazujući na minimalan utjecaj rubnih defekata na širinu zabranjenog pojasa nanovrpce. Porast varijance je izraženiji u valentnom pojasu (površina sive krivulje), potvrđujući rezultate užih GeS nanovrpce o većoj imunosti vodljivog pojasa na postotak rubnih defekata.

Radi potpune usporedbe utjecaja vakancija i rubnih defekata na sve tri GeS nanovrpce na Slici 5.18 su prikazani rezultati prosječne transmisije sa 5 defektnih atoma u GeS nanovrpce. Razlog tomu je različit broj ukupno mogućih rubnih defekata i vakancija u nanovrpce, stoga je usporedba jedino ispravna za jednak broj defektnih atoma. Na slikama su prikazani prosječni iznosi transmisije za 1% vakancija u $5GeSNR$ i $6GeSNR$, te za 0,5% vakancija u $8GeSNR$. Usporedno su prikazane i prosječne transmisije za 2,5% rubnih defekata sve tri nanovrpce. Već za mali uzorak defektnih atoma uočava se trend manjeg utjecaja rubnih defekata na transportna svojstva nanovrpce. Za sve tri nanovrpce pad prosječne transmisije je u prosjeku 2 puta veći pod utjecajem vakancija. Simetrija je uočena u vodljivom i valentnom pojasu, no utjecaj vakancija je izraženiji u vodljivom pojasu, pritom degradirajući

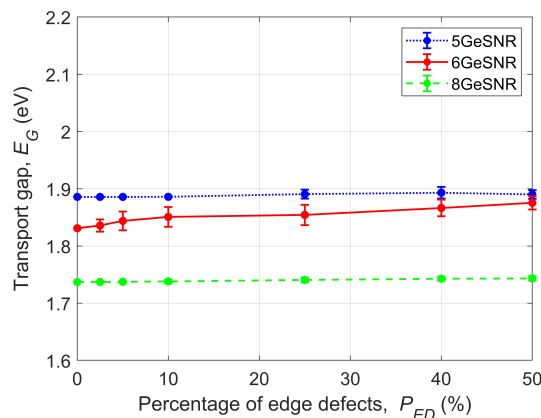


Slika 5.18: Prikaz usporedbe utjecaja vakancija i rubnih defekata na GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Crnom linijom je prikazana idealna transmisija. * Za slučaj (c) broj vakantnih atoma je 4 (ne idealno 5) jer su rezultati ostavljeni bez ekstrapolacije.

transportna svojstva elektrona. Veći broj wannieriziranih orbitala se u GeS nanovrpca nalazi u okolini unutrašnjih Ge i S atoma, stoga je i veći utjecaj vakancija unutrašnjih atoma na transportna svojstva. Najšira vrpca pokazuje najveću otpornost, gdje je razlika utjecaja vakancija i rubnih defekata puno manje izražena na pad transmisije.

5.4.2. Utjecaj rubnih defekata na transportni zabranjeni pojas

Nakon zanimljive usporedbe utjecaja rubnih defekata na transmisiju GeS nanovrpce, preostaje i usporedba širine zabranjenog transportnog pojasa. Kroz analizu rezultata je prethodno napomenut drastično slabiji utjecaj rubnih defekata na proširenje zabranjenog pojasa,

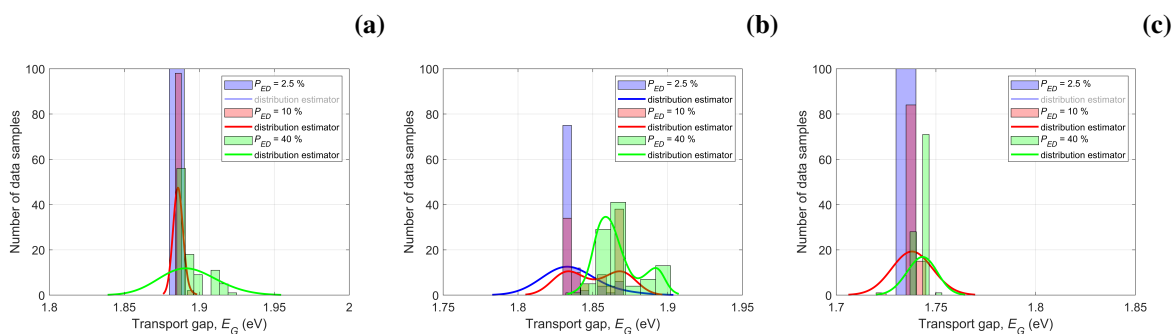


Slika 5.19: Prikaz ovisnosti širine transportnog zabranjenog pojasa o postotku rubnih defekata. Plavom točkastom linijom je označena $5GeSNR$, crvenom ravnom linijom $6GeSNR$ i zelenom isprekidanom linijom $8GeSNR$ nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak rubnih defekata.

a na Slici 5.19 je i prikazan i konačan rezultat simulacija. Za najužu i najširu nanovrpcu porastom udjela rubnih defekata, širina zabranjenog pojasa se nalazi unutar standardne devijacije i gotovo da ne odstupa od vrijednosti za idealnu nanovrpcu.

Ispod $P_{ED} = 10\%$ ne postoji pomak širine zabranjenog transportnog pojasa za najužu i najširu nanovrpcu. Veća rezolucija te veći broj diskretnih energija bi pokazao statističku razliku, no bitan je trend krivulje koja je konstanta za sve postotke rubnih defekata. Nasuprot imunosti $5GeSNR$ i $8GeSNR$, rezultati za $6GeSNR$ pokazuju porast E_G od 1% za porast udjela rubnih defekata od 0% do 10%. Daljnim porastom postotka rubnih defekata taj pad ulazi u raspon *error bara* srednje vrijednosti širine transportnog zabranjenog pojasa. Neobičan trend zabilježen kod $6GeSNR$ nije objašnjiv fizikalno, no porast od 1% na cijelom rasponu P_{ED} ne predstavlja statistički značajan rezultata. Stoga, iz rezultata simulacija se može pokazati imunost E_G GeS nanovrpce na rubne defekte i veću otpornost u odnosu na utjecaj vakancija gdje je pak zabilježen porast E_G od 12% porastom P_V od 0% do 10%.

Radi dodatnog pregleda statističke distribucije rezultata na Slici 5.20 su prikazani zasebni simulirani rezultati za sve tri GeS nanovrpce. Rezultatna gustoća vjerojatnosti je estimirana korištenjem normalne kernel estimacijske funkcije (KDE) u 75% slučajeva za rezultate svih nanovrpce. Sa slika je uočljiva najmanja standardna devijacija za najširu $8GeSNR$ nanovrpcu (Slika 5.20c), koja poraste za 0,17% povećanjem P_{ED} od 0% do 50%. Porast prosječne vrijednosti za najširu nanovrpcu je manji od 0,5% na cijelom spektru. Najveća standardna devijacija je zabilježena kod $6GeSNR$ u iznosu od 1,25% za $P_{ED} = 5\%$. Prosječna vrijednost E_G za $6GeSNR$ poraste 2.5% na cijelom simuliranom spektru. Porast standardne devijacije, uz zanemariv porast E_G , za najužu nanovrpcu, $5GeSNR$, iznosi 1% povećanjem P_{ED} od 0% do 50%.

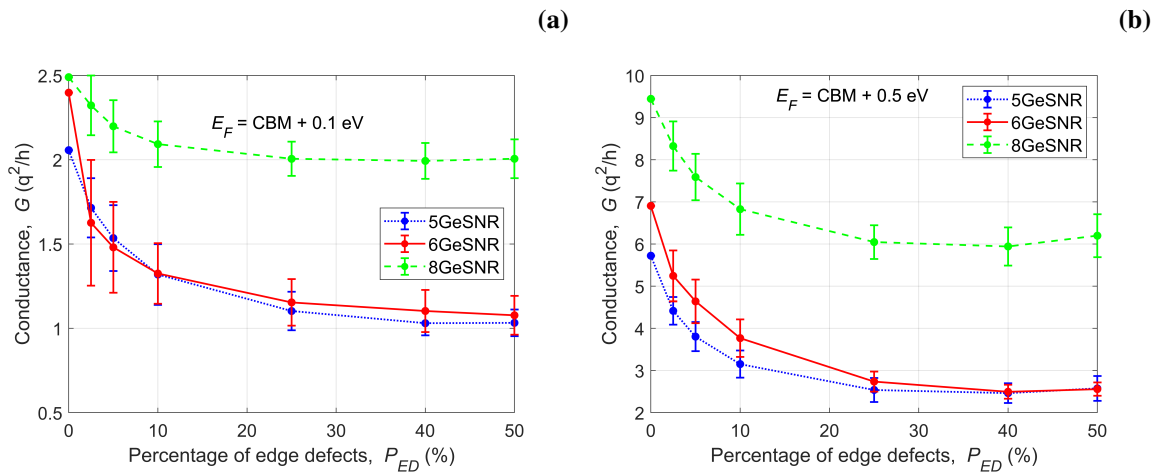


Slika 5.20: Prikaz analize distribucije dobivenih širina transportnog zabranjenog pojasa za sve tri GeS nanovrpce za 100 izvršenih simulacija. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_{ED} = 2,5\%$ (plava boja), 10% (crvena boja) i 40% (zelena boja). Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

5.4.3. Utjecaj rubnih defekata na vodljivost elektrona

Idući korak u razmatranju utjecaja rubnih defekata je izračun vodljivosti elektrona i šupljina na sobnoj temperaturi od 300 K. Analiza, kao i za utjecaj vakancija, započinje opisom posljedica utjecaja rubnih defekata na vodljivost elektrona u vodljivom pojasu. Formula za izračun vodljivosti korištenjem transmisivne funkcije i Fermi-Diracove raspodjele je već prethodno prikazana u metodologiji rada (4.4). Radi potpune usporedbe, vodljivost elektrona se također računala za dvije različite Fermijeve energije.

Na Slici 5.21a) je prikaz ovisnosti vodljivosti o različitim postotcima rubnih defekata za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV iznad ruba vodljivog pojasa, dok je na Slici 5.21b) prikazan slučaj gdje se Fermijeva razina nalazi 0,5 eV iznad CBM. Pad vrijednosti vodljivosti, kao i za slučaj vakancija, prati hiperbolični oblik, no znatno manjeg nagiba. Na objema slikama je uočljiv hiperboličan pad koji se iznad 25% rubnih defekata asimptotski približava konstantnim vrijednostima vodljivosti elektrona. Ovakav trend na prvi pogled može ukazati na iznimnu imunost GeS nanovrpce na rubne defekte, no daljnjim povećanjem rubnih defekata GeS nanovrpce se "efektivno" sužavaju te analiza vodljivosti više nije vjerodostojna i pouzdana. Tada je potrebno koristiti hamiltonijane užih GeS nanovrpce. U realnim uvjetima, za $P_{ED} > 50\%$, imali bismo idealnu užu GeSNR za koju idealni kontakti nemaju isti oblik kao i kanal, stoga transmisija neće biti idealna, odnosno jedinična za svaki podpojas.



Slika 5.21: Prikaz ovisnosti vodljivosti elektrona triju GeS nanovrpce o postotku rubnih defekata u linearnoj skali. Plavom točkastom linijom je označena $5GeSNR$, crvenom ravnom linijom $6GeSNR$ i zelenom isprekidanom linijom $8GeSNR$ nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak rubnih defekata. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za Fermijevu energiju koja se nalazi 0,1 eV iznad CBM, a na slici pod (b) za Fermijevu energiju koja je 0,5 eV iznad CBM.

Za obje Fermijeve razine najmanji pad i najveća otpornost je zabilježena za najširu $8GeSNR$ nanovrpcu, gdje je taj pad oko 20% (za vrijednosti P_{ED} od 0% do 40%) za Fermijevu razinu bližu CBM-u i približno 35% za drugu Fermijevu razinu. Najveći pad srednje vrijednosti vodljivosti, iznosa 3 puta u odnosu na idealnu nanovrpcu na cijelom promatranom spektru, zabilježen je za srednju $6GeSNR$ nanovrpcu, a dodatno ga karakterizira najveće rasipanje rezultata. Udaljavanjem od ruba vodljivog pojasa raste iznos prosječne vodljivosti elektrona i smanjuje se rasipanje vrijednosti. Zabilježen trend je uočen i u prethodnome slučaju za utjecaj vakancija. Na višim stanjima GeS nanovrpca postaje manje osjetljiva na prisutnost rubnih defekata radi veće imunosti elektrona s većom kinetičkom energijom.

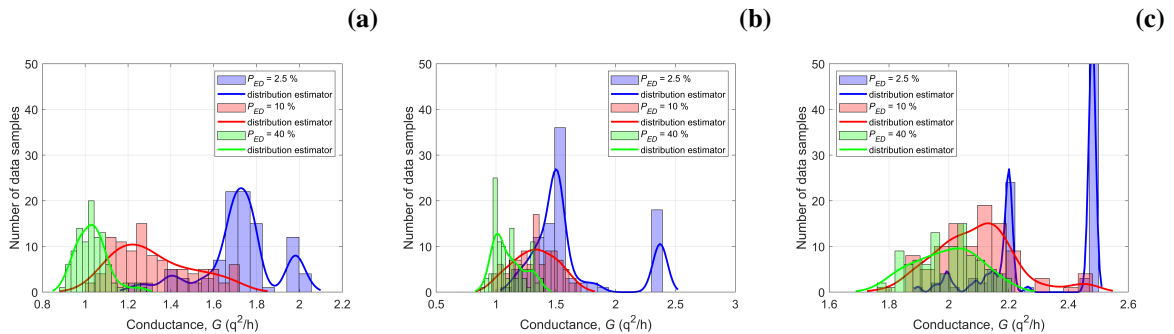
Već sa ovih slika (Slika 5.9 i 5.21) se daje naslutiti manji utjecaj rubnih defekata na vodljivost elektrona, dok detaljnija usporedba prikazana na Tablici 5.1 jasno pokazuje značajno manji pad vodljivosti elektrona, u odnosu na utjecaj vakancija, za isti broj defektnih atoma. Ponašanje i rezultati prosječne transmisije, širine zabranjenog transportnog pojasa te vodljivosti elektrona ukazuju na veću imunost GeS nanovrpca na točkaste defekte koji se nalaze na rubovima nanovrpca. Ukazujući na glavninu transporta koji se odvija kroz središnji dio nanovrpca i manjinski dio koji se odvija na rubnim dijelovima GeS nanovrpca.

Tablica 5.1: Prikaz usporedbe izračunatih vodljivosti elektrona (po spinu) za sve tri GeS nanovrpce pod utjecajem vakancija i rubnih defekata. Usporedba je napravljena za 0, 5, 25 i 50 defektnih atoma za obje Fermijeve razine. Prikazane su srednje vrijednosti vodljivosti ekstrapoliranih sa Slika 5.9 i 5.21. U tablici V označava utjecaj vakancija, dok ED utjecaj rubnih defekata.

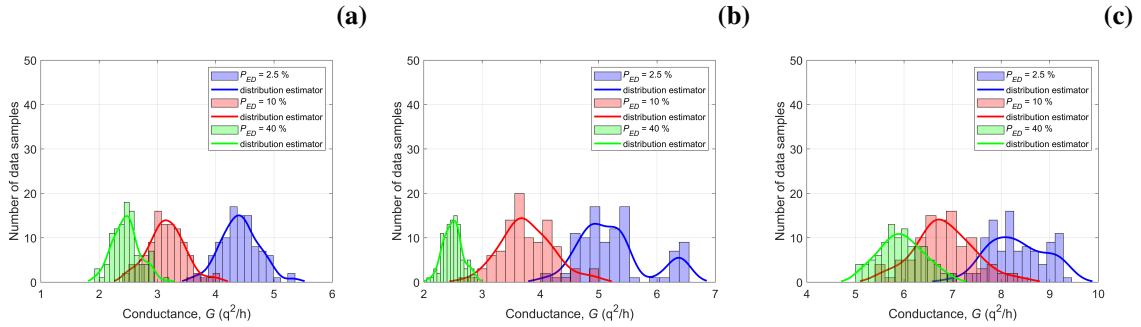
Broj defektnih atoma		5GeSNR		6GeSNR		8GeSNR	
		Vodljivost elektrona, G (q^2/h)					
		V	ED	V	ED	V	ED
$E_F = CBM + 0.1 eV$	0	2.10	2.10	2.40	2.40	2.50	2.50
	5	0.40	1.72	0.48	1.63	0.93	2.32
	25	0.05	1.21	0.09	1.25	0.22	2.03
	50	0.02	1.10	0.05	1.15	0.11	2.01
$E_F = CBM + 0.5 eV$	0	5.72	5.72	6.91	6.91	9.44	9.44
	5	2.50	4.42	2.28	5.25	5.28	8.32
	25	0.72	3.05	0.75	3.52	1.82	6.58
	50	0.32	2.54	0.46	2.74	1.05	6.05

Iz Tablice 5.1 na primjeru srednje nanovrpce $6GeSNR$ (sličan trend vrijedi i za ostale širine nanovrpce) možemo uočiti kako povećanjem broja defektnih atoma od 0 do 50 iznos prosječne vodljivosti elektrona za prvu Fermijevu razinu pod utjecajem vakancija padne 50 puta, dok pod utjecajem rubnih defekata taj pad iznosi oko 2 puta. Već za 5 defektnih atoma vrijednost srednje vodljivosti elektrona pod utjecajem vakancija je preko tri puta manja u odnosu na onu pod utjecajem rubnih defekata. Povećanjem Fermijeve energije razlika između dvaju utjecaja biva značajnije manja (prosječno 5 puta manja u odnosu na prvu Fermijevu razinu), no opet u korist rubnih defekata.

Dodatna analiza distribucije i standardnih devijacija rezultata vodljivosti elektrona je provedena i prikazana na Slikama 5.22 i 5.23. Rezultati vodljivosti svih nanovrpce su prikazani u linearnoj skali radi lakšeg prikaza varijance i distribucijskih krivulja. Za obje razine Fermijevih energija i pojedine postotke aproksimacijska funkcija gustoće u 80% slučajeva prati KDE funkciju za prikaz distribucijskih krivulja. Na Slici 5.22 su uočljivi ne pravilniji oblici rasipanja rezultata vodljivosti elektrona u odnosu na utjecaj vakancija (Slika 5.10), gdje se najviše rasipanje triju nanovrpce uočava za 2,5% rubnih defekata. Zabilježen je trend gdje se povećanjem udjela rubnih defekata smanjuje rasipanje rezultata, obrnuto trendu zabilježenom za utjecaj vakancija. Povećanjem Fermijeve energije (Slika 5.23) rasipanje vodljivosti je sličnije normalnoj razdiobi karakterističnoj za slučajno uzorkovanje defekata opisano u metodologiji rada.



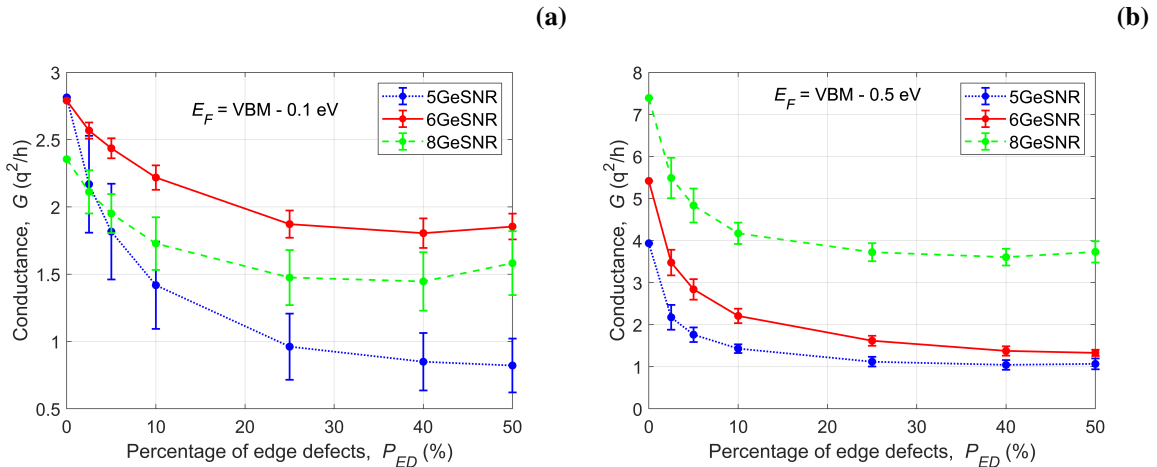
Slika 5.22: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti elektrona u linearnoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV iznad CBM-a za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_{ED} = 2,5\%$ (plava boja), 10% (crvena boja) i 40% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.



Slika 5.23: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti elektrona u linearnoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,5 eV iznad CBM-a za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_{ED} = 2,5\%$ (plava boja), 10% (crvena boja) i 40% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

5.4.4. Utjecaj rubnih defekata na vodljivost šupljina

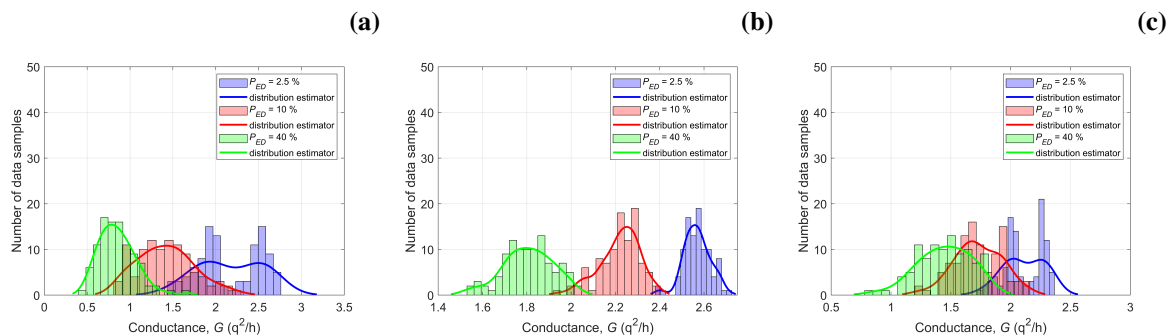
Zadnji korak analize rezultata, prikazan na Slici 5.24 predstavlja opis utjecaja rubnih defekata na vodljivost šupljina. Postav simulacije i uvjeti su isti kao i za analizu vodljivosti šupljina pod utjecajem vakancija (stranica u radu broj 31).



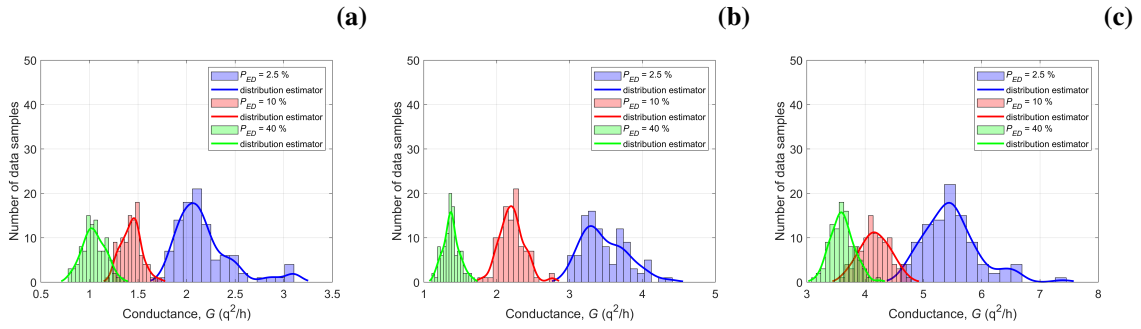
Slika 5.24: Prikaz ovisnosti vodljivosti šupljina triju GeS nanovrpca o postotku rubnih defekata u linearnoj skali. Plavom točkastom linijom je označena $5GeSNR$, crvenom ravnom linijom $6GeSNR$ i zelenom isprekidanom linijom $8GeSNR$ nanovrpca. Prikazane su srednje vrijednosti i standardne devijacije za 100 simulacija za svaki postotak rubnih defekata. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za Fermijevu energiju koja se nalazi 0,1 eV ispod VBM, a na slici pod (b) za Fermijevu energiju koja je 0,5 eV ispod VBM.

Za vodljivost šupljina, sa Slike 5.24a) je prisutan zanimljiv trend gdje vrijednosti vodljivosti šupljina srednje vrpce bivaju veće od vrijednosti najšire nanovrpce. Razlog tomu su veći iznosi transmisije srednje nanovrpce prikazani na Slikama 5.16 i 5.17 za male P_{ED} . Najveći pad vodljivosti je zabilježen za najužu, $5GeSNR$ nanovrpcu, te za porast rubnih defekata od 0% do 40% iznosi skoro 4 puta. Najužu nanovrpcu dodatno karakteriziraju velika rasipanja rezultata. Porastom Fermijeve energije (Slika 5.24b) rasipanje rezultata pada značajno, no biva najveće za najširu $8GeSNR$ nanovrpcu. Ovakvo ponašanje, gdje proširenjem GeS nanovrpce raste porast varijance vodljivosti šupljina, je obrnuto trendovima za vodljivost šupljina pod utjecajem vakancija. Važno je i spomenuti kako odmicanjem od ruba valetnog pojasa rasipanje rezultata se smanjuje i biva ujednačenije. Detaljnija analiza oblika rasipanja i KDE funkcije gustoće razdiobe (korištena za preko 80% slučajeva za obje Fermijeve razine) rezultata je prikazana je na Slikama 5.25 i 5.26.

Zanimljivija usporedba je prikazana na Tablici 5.2 gdje u startu uočavamo veće vrijednosti vodljivosti šupljina za prvu Fermijevu razinu od vodljivosti elektrona (Tablica 5.1). Usporedba za srednju, $6GeSNR$ nanovrpcu pokazuje kako povećanjem broja defektnih atoma od 0 do 50, pad vodljivosti iznosi skoro 28 puta pod utjecajem vakancija i manje od 2 puta za utjecaj rubnih defekata (rezultati za prvu Fermijevu razinu). Povećanjem Fermijeve energije ta razlika se drastično smanjuje i iznosi prosječno 5 puta za sve GeS nanovrpce. Rezultati pokazuju prosječno iste iznose razlike vodljivosti šupljina i elektrona pod utjecajem vakancija i rubnih defekata, a dodatno potvrđuju veću imunost GeS nanovrpce na rubne defekte.



Slika 5.25: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti šupljina u linearnoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,1 eV ispod VBM za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_{ED} = 2,5\%$ (plava boja), 10% (crvena boja) i 40% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.



Slika 5.26: Prikaz analize distribucije izračunatih vodljivosti šupljina u linearnoj skali za slučaj gdje se E_F nalazi 0,5 eV ispod VBM za sve tri GeS nanovrpce. Na slici pod (a) su prikazani rezultati za $5GeSNR$, na slici pod (b) za $6GeSNR$ i na slici pod (c) za $8GeSNR$. Prikazani su rezultati za $P_{ED} = 2,5\%$ (plava boja), 10% (crvena boja) i 40% (zelena boja). Za svaki postotak je izvršeno 100 simulacija. Punom linijom je označena aproksimacija funkcije gustoće vjerojatnosti dobivenih rezultata.

Tablica 5.2: Prikaz usporedbe izračunatih vodljivosti šupljina (po spinu) za sve tri GeS nanovrpce pod utjecajem vakancija i rubnih defekata. Usporedba je napravljena za 0, 5, 25 i 50 defektnih atoma za obje Fermijeve razine. Prikazane su srednje vrijednosti vodljivosti ekstrapoliranih sa Slika 5.12 i 5.24. U tablici V označava utjecaj vakancija, dok ED utjecaj rubnih defekata.

Broj defektnih atoma		5GeSNR						6GeSNR						8GeSNR					
		Vodljivost šupljina, G (q^2/h)																	
		V		ED		V		ED		V		ED							
$E_F = VBM - 0.1 eV$	0	2.81	2.81	2.79	2.79	2.36	2.36	2.81	2.81	2.79	2.79	2.36	2.36	2.81	2.81	2.79	2.79	2.36	2.36
	5	1.07	2.17	0.98	2.57	1.64	2.11	1.07	2.17	0.98	2.57	1.64	2.11	1.07	2.17	0.98	2.57	1.64	2.11
	25	0.14	1.35	0.21	2.23	0.54	1.69	0.14	1.35	0.21	2.23	0.54	1.69	0.14	1.35	0.21	2.23	0.54	1.69
	50	0.06	0.97	0.10	1.88	0.32	1.49	0.06	0.97	0.10	1.88	0.32	1.49	0.06	0.97	0.10	1.88	0.32	1.49
$E_F = VBM - 0.5 eV$	0	3.94	3.94	5.42	5.42	7.39	7.39	3.94	3.94	5.42	5.42	7.39	7.39	3.94	3.94	5.42	5.42	7.39	7.39
	5	1.36	2.18	1.87	3.48	4.09	5.49	1.36	2.18	1.87	3.48	4.09	5.49	1.36	2.18	1.87	3.48	4.09	5.49
	25	0.33	1.21	0.65	2.08	1.46	4.09	0.33	1.21	0.65	2.08	1.46	4.09	0.33	1.21	0.65	2.08	1.46	4.09
	50	0.17	1.13	0.31	1.63	0.78	3.72	0.17	1.13	0.31	1.63	0.78	3.72	0.17	1.13	0.31	1.63	0.78	3.72

6. Zaključak

Cilj diplomskog rada je bio prikazati utjecaj diskretnih točkastih defekata na ponašanje transportnih parametara nanovrpce monosloja germanij-sulfida (GeSNR). Za analizu je korišten formalizam Greenovih funkcija izvan ravnoteže (NEGF) i maksimalno lokalizirane Wannier-ove funkcije (MLWF) u ulozi baznih funkcija hamiltonijana GeS nanovrpce. Implementacija algoritma kreiranja točkastih defekata: vakancija i rubnih defekata je izvršena u Matlabu korištenjem NEGF *legacy* koda Grupe za računsku nanoelektroniku na FER-u. Uz grafički prikaz utjecaja defekata na transmisiju, transportni zabranjeni pojas i vodljivost nosilaca prikazana je i statistička analiza za aproksimaciju funkcije razdiobe navedenih parametara.

Degradacija transportnih svojstava uz utjecaj vakancija je veća nego pod utjecajem rubnih defekata. Ovaj trend je ponajviše zamijećen kod iznosa širine transportnog zabranjenog pojasa, gdje porastom postotka vakancija od 0% do 10% vrijednosti linearno rastu s nagibom od 20 meV/%, dok porastom postotka rubnih defekata ne uočavamo promjene u iznosu širine zabranjenog pojasa. Pogled na iznose transmisijske funkcije pokazuje prosječan pad od 3 do 4 puta u odnosu na idealnu GeS nanovrpcu za iznos P_V od 1%, dok je isti pad u transmisiji zamijećen tek za 25% rubnih defekata u GeS nanovrpcama. Zabilježena je i anomalija nesimetričnosti vodljivog i valentnog pojasa za najuže GeS nanovrpce pod utjecajem rubnih defekata, gdje se uočavaju veći i nagliji propadi transmisije u valentnom pojasu na višim energijama.

Analiza vodljivosti elektrona i šupljina za Fermijevu energiju bliže ruba vodljivog i valentnog pojasa pokazuje slične iznose, no hiperbolički trend opadanja vodljivosti s porastom postotka vakancija je znatno jači negoli pod utjecajem rubnih defekata. Odmakom Fermijeve energije dalje od ruba vodljivog i valentnog pojasa, odnosno za nosioce s većim kinetičkim energijama, razlika između brzine opadanja vodljivosti s porastom udjela defekata opada. Iako razlika opada, utjecaj vakancija je idalje izraženiji na vrijednost vodljivosti nosilaca. Dodatno su i zapažene veće vrijednosti vodljivosti elektrona od šupljina na Fermijevim energijama udaljenijim od ruba zabranjenog pojasa. Za kraj je važno napomenuti kako bi proizvodni procesi GeS nanovrpce trebali uzrokovati manje od 1% vakancija i maksimalno 10% rubnih defekata, za održavanje povoljnih transportnih svojstava kvazi-1D GeS nanostrukture.

LITERATURA

- [1] *Chi-square Goodness of Fit Test*, stranice 72–76. Springer New York, New York, NY, 2008. ISBN 978-0-387-32833-1. doi: 10.1007/978-0-387-32833-1_55. URL https://doi.org/10.1007/978-0-387-32833-1_55.
- [2] *Point Defects*, poglavlje 10, stranice 305–334. John Wiley Sons, Ltd, 2012. ISBN 9781119961468. doi: <https://doi.org/10.1002/9781119961468.ch10>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119961468.ch10>.
- [3] Maryam Azizi i Badie Ghavami. Charge transport in germanium doped phosphorene nanoribbons. *RSC Advances*, 8, 05 2018. doi: 10.1039/c8ra03041c.
- [4] Computational 2D Materials Database (C2DB). C2cb: Ges material. URL <https://c2db.fysik.dtu.dk/material/1GeS-1>.
- [5] Wei Cao, Huiming Bu, Maud Vinet, Min Cao, Shinichi Takagi, Sungwoo Hwang, Tahir Ghani, i Kaustav Banerjee. The future transistors. *Nature*, 620(7974):501–515, Kolovoz 2023. ISSN 1476-4687. doi: 10.1038/s41586-023-06145-x. URL <https://www.nature.com/articles/s41586-023-06145-x>. Publisher: Nature Publishing Group.
- [6] Andrey Chaves, Javad G. Azadani, Hussain Alsalman, Diego R. da Costa, Riccardo Frisenda, Andrey Chaves, Seunghyun Song, Y. D. Kim, Daowei He, Jiadong Zhou, Andrés Castellanos-Gomez, François M. Peeters, Zheng Liu, Christopher L. Hinkle, Sang-Hyun Oh, Peide D. Ye, Steven J. Koester, Young Hee Lee, Phaeton Avouris, Xinran Wang, i Tony Low. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, 4:1–21, 2020. doi: 10.1038/s41699-020-00162-4. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:221257819>.
- [7] Zhangfu Chen, Woohyun Hwang, Min Young Cho, Anh Tuan Hoang, Minju Kim, Dongwoo Kim, Dong Ha Kim, Young Duck Kim, Hyun Jae Kim, Jong-Hyun Ahn, Aloysius Soon, i Heon-Jin Choi. In-plane optical and electrical anisotropy in low-symmetry layered ges microribbons. *NPG Asia Materials*, 14:1–11, 2022. doi:

- 10.1038/s41427-022-00390-8. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:248725353>.
- [8] Supriyo Datta. Electronic transport in mesoscopic systems. 1995. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:120508745>.
- [9] Supriyo Datta. Nanoscale device modeling: the Green's function method. *Superlattices and Microstructures*, 28(4):253–278, Listopad 2000. ISSN 0749-6036. doi: 10.1006/spmi.2000.0920. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603600909200>.
- [10] Supriyo Datta. Lessons from nanoelectronics: A new perspective on transport — part a: Basic concepts. 2011. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:136836926>.
- [11] Quantum ATK V-2023.12 Documentation. Atomic-scale calculators - negf: Device calculators. URL <https://docs.quantumatk.com/manual/NEGFDevice.html>.
- [12] C. J. Dorow, T. Schram, Q. Smets, K. P. O'Brien, K. Maxey, C.-C. Lin, L. Panarella, B. Kaczer, N. Arefin, A. Roy, R. Jordan, A. Oni, A. Penumatcha, C. H. Naylor, M. Kavrik, D. Cott, B. Graven, V. Afanasiev, P. Morin, I. Asselberghs, C. J. Lockhart de La Rosa, G. Sankar Kar, M. Metz, i U. Avci. Exploring manufacturability of novel 2d channel materials: 300 mm wafer-scale 2d nmos pmos using mos2, ws2, wse2, 2023.
- [13] Huan Duan, Siqi Cheng, Ling Qin, Xuelian Zhang, Bingyang Xie, Yang Zhang, i Wenjing Jie. Low-power memristor based on two-dimensional materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(31):7130–7138, 2022. doi: 10.1021/acs.jpcllett.2c01962. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01962>. PMID: 35900941.
- [14] Xing Fan, Liumei Su, Feng Zhang, Dazhou Huang, David Kipkemoi Sang, Yuejia Chen, Yu Li, Fusheng Liu, Junqin Li, Han Zhang, i Heping Xie. Layer-dependent properties of ultrathin ges nanosheets and application in uv–vis photodetectors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(50):47197–47206, 2019. doi: 10.1021/acsami.9b14663. URL <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14663>. PMID: 31763823.
- [15] A. K. Geim i K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Mater*, 6(3):183–191, Ožujak 2007. ISSN 1476-4660. doi: 10.1038/nmat1849. URL <https://www.nature.com/articles/nmat1849>. Publisher: Nature Publishing Group.

- [16] Morten Niklas Gjerding, Ali Taghizadeh, Asbjørn Rasmussen, Sajid Ali, Fabiano Bertoldo, Thorsten Deilmann, Nikolaj Rørbæk Knøsgaard, Mads Kruse, Ask Hjorth Larsen, Simone Manti, Thomas Garm Pedersen, Urko Petralanda, Thorbjørn Skovhus, Mark Kamper Svendsen, Jens Jørgen Mortensen, Thomas Olsen, i Kristian Sommer Thygesen. Recent progress of the computational 2d materials database (c2db). *2D Materials*, 8, 2021. doi: 10.1088/2053-1583/ac1059. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:231839811>.
- [17] Sten Haastrup, Mikkel Strange, Mohnish Pandey, Thorsten Deilmann, P S Schmidt, Nicki Frank Hinsche, Morten Niklas Gjerding, Daniel A. Torelli, Peter Mahler Larsen, Anders C. Riis-Jensen, Jakob Gath, Karsten Wedel Jacobsen, Jens Jørgen Mortensen, Thomas Olsen, i Kristian Sommer Thygesen. The computational 2d materials database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals. *2D Materials*, 5, 2018. doi: 10.1088/2053-1583/aacfc1. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53690764>.
- [18] Seokmo Hong, Chang-Seok Lee, Min-Hyun Lee, Yeongdong Lee, Kyung Yeol Ma, Gwangwoo Kim, Seong In Yoon, Kyuwook Ihm, Ki jeong Kim, Tae Joo Shin, Sang Won Kim, Eun chae Jeon, Hansol Jeon, Juyoung Kim, Hyungik Lee, Zonghoon Lee, Aleandro Antidormi, Stephan Roche, Manish Chhowalla, Hyeon-Jin Shin, i Hyeon Suk Shin. Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride. *Nature*, 582:511 – 514, 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2375-9. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:220048867>.
- [19] J. Jaram, M. Matic, i M. Poljak. Impact of vacancies on the transport properties of monolayer germanium-sulfide nanoribbons. U *2024 47th MIPRO ICT and Electronics Convention (MIPRO)*, stranice 1608–1613, 2024. doi: 10.1109/MIPRO60963.2024.10569394.
- [20] Shivam Nitin Kajale, Shubham Yadav, Yubin Cai, Bajju Joy, i Deblina Sarkar. 2d material based field effect transistors and nanoelectromechanical systems for sensing applications. *iScience*, 24(12):103513, 2021. ISSN 2589-0042. doi: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103513>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S258900422101484X>.
- [21] Vo Khuong Dien, Pham Thi Bich Thao, Nguyen Thi Han, Nguyen Duy Khanh, Le Vo Phuong Thuan, Ming-Fa Lin, i Nguyen Thanh Tien. Strain-controlled electronic transport and exciton radiative lifetime in monolayer germanium sulfide. *Phys. Rev. B*, 108:205406, Nov 2023. doi: 10.1103/PhysRevB.108.205406. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.205406>.

- [22] Changyong Lan, Chun Li, Yi Yin, Huayang Guo, i Shuai Wang. Synthesis of single-crystalline GeS nanoribbons for high sensitivity visible-light photodetectors. *J. Mater. Chem. C*, 3(31):8074–8079, Srpanj 2015. ISSN 2050-7534. doi: 10.1039/C5TC01435B. URL <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/tc/c5tc01435b>. Publisher: The Royal Society of Chemistry.
- [23] Feng Li, Xiuhong Liu, Yu Wang, i Yafei Li. Germanium monosulfide monolayer: a novel two-dimensional semiconductor with a high carrier mobility. *Journal of Materials Chemistry C*, 4:2155–2159, 2016. doi: 10.1039/C6TC00454G. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138939591>.
- [24] T. C. Li i Shao-Ping Lu. Quantum conductance of graphene nanoribbons with edge defects. *Phys. Rev. B*, 77(8):085408, Veljača 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.085408. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.085408>. Publisher: American Physical Society.
- [25] Wentao Li i Chenxiu Yang. Thermal transport properties of monolayer GeS and SnS: A comparative study based on machine learning and SW interatomic potential models. *AIP Advances*, 12(8):085111, Kolo-voz 2022. ISSN 2158-3226. doi: 10.1063/5.0099448. URL <https://doi.org/10.1063/5.0099448>. _eprint: https://pubs.aip.org/aip/adv/article-pdf/doi/10.1063/5.0099448/16465705/085111_1_online.pdf.
- [26] Nicola Marzari, Arash A. Mostofi, Jonathan R. Yates, Ivo Souza, i David Vanderbilt. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 84(4):1419–1475, Listopad 2012. doi: 10.1103/RevModPhys.84.1419. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1419>. Publisher: American Physical Society.
- [27] Mislav Matić i Mirko Poljak. *Ab initio* quantum transport simulations of monolayer GeS nanoribbons. *Solid-State Electronics*, 197:108460, Studeni 2022. ISSN 0038-1101. doi: 10.1016/j.sse.2022.108460. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110122002313>.
- [28] Mislav Matić i Mirko Poljak. Electronic, transport and ballistic device properties of quasi-one-dimensional GeS. *J. Comput. Electron.*, 22(5):1350–1362, 2023. ISSN 1569-8025. doi: 10.1007/s10825-023-02054-4. URL <https://doi.org/10.1007/s10825-023-02054-4>.

- [29] A. Penumatcha, K. P. O'Brien, K. Maxey, W. Mortelmans, R. Steinhardt, S. Dutta, C. J. Dorow, C. H. Naylor A., Kitamura Kitamura, T. Zhong, T. Tronic, P. Buragohain, C. Rogan, C-C. Lin, M. Kavrik, J. Lux, A. Oni, A. Vyatskikh, S. Lee, N. Arefin, P. Fischer, S. Clenndenning, M. Radosavljevic, M. Metz, i U. Avci. High mobility tmd nmos and pmos transistors and gaa architecture for ultimate cmos scaling, 2023.
- [30] Giovanni Pizzi, Valerio Vitale, Ryotaro Arita, Stefan Blügel, Frank Freimuth, Guillaume Géranton, Marco Gibertini, Dominik Gresch, Charles Johnson, Takashi Koretsune, Julen Ibañez-Azpiroz, Hyungjun Lee, Jae-Mo Lihm, Daniel Marchand, Antimo Marrazzo, Yuriy Mokrousov, Jamal I Mustafa, Yoshiro Nohara, Yusuke Nomura, Lorenzo Paulatto, Samuel Poncé, Thomas Ponweiser, Junfeng Qiao, Florian Thöle, Stepan S Tsirkin, Małgorzata Wierzbowska, Nicola Marzari, David Vanderbilt, Ivo Souza, Arash A Mostofi, i Jonathan R Yates. Wannier90 as a community code: new features and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(16):165902, jan 2020. doi: 10.1088/1361-648x/ab51ff. URL <https://doi.org/10.1088%2F1361-648x%2Fab51ff>.
- [31] Mirko Poljak. *Kvantni transport na nanoskali*. Element, Zagreb, 2023. ISBN 978-953-250-236-7.
- [32] Mirko Poljak i Mislav Matić. Metallization-Induced Quantum Limits of Contact Resistance in Graphene Nanoribbons with One-Dimensional Contacts. *Materials*, 14(13):3670, Siječanj 2021. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma14133670. URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/13/3670>. Number: 13 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- [33] Mirko Poljak i Tomislav Suligoj. Immunity of electronic and transport properties of phosphorene nanoribbons to edge defects. *Nano Research*, 9:1723–1734, 2016. doi: 10.1007/s12274-016-1066-1. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:138667110>.
- [34] Eric Pop, Vikas Varshney, i Ajit K. Roy. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37:1273–1281, 2012. doi: 10.1039/D1NH00113B. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:118567967>.
- [35] Hao Qiu, Zhihao Yu, Tiange Zhao, Qi Zhang, Mingsheng Xu, Peifeng Li, Taotao Li, Wenzhong Bao, Yang Chai, Shula Chen, Yiqi Chen, Hui-Ming Cheng, Daoxin Dai, Zengfeng Di, Zhuo Dong, Xidong Duan, Yuhan Feng, Yu Fu, Jingshu Guo, i Xinran Wang. Two-dimensional materials for future information technology: status and prospects. *Science China Information Sciences*, 67, 05 2024. doi: 10.1007/s11432-024-4033-8.

- [36] John Robertson, Yuzheng Guo, Zhaofu Zhang, i Hongfei Li. Extending the metal-induced gap state model of Schottky barriers. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 38(4):042208, Srpanj 2020. ISSN 2166-2746. doi: 10.1116/6.0000164. URL <https://doi.org/10.1116/6.0000164>. _eprint: https://pubs.aip.org/avs/jvb/article-pdf/doi/10.1116/6.0000164/14685289/042208_1_online.pdf.
- [37] Vigneshwaran Shanmugam, Rhoda Afriyie Mensah, Karthik Babu, Sidique Gawusu, Avishek Chanda, Yongming Tu, Rasoul Esmaeely Neisiany, Michael Försth, Gabriel Sas, i Oisik Das. A review of the synthesis, properties, and applications of 2d materials. *Particle & Particle Systems Characterization*, 39(6):2200031, 2022. doi: <https://doi.org/10.1002/ppsc.202200031>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ppsc.202200031>.
- [38] Pin-Chun Shen, Cong Su, Yuxuan Cosmi Lin, Ang-Sheng Chou, Chao-Ching Cheng, Ji-Hoon Park, Ming-Hui Chiu, Ang-Yu Lu, Hao-Ling Tang, Mohammad Mahdi Tavakoli, Gregory Pitner, Xiang Ji, Zhengyang Cai, Nannan Mao, Jiangtao Wang, Vincent C Tung, Ju Li, Jeffrey Bokor, Alex Zettl, Chih-I Wu, Tomás Palacios, Lain-Jong Li, i Jing Kong. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors. *Nature*, 593:211 – 217, 2021. doi: 10.1038/s41586-021-03472-9. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:234486831>.
- [39] Zahra Sheykhifar i Seyed Majid Mohseni. Highly light-tunable memristors in solution-processed 2d materials/metal composites. *Scientific Reports*, 12, 2022. doi: 10.1038/s41598-022-23404-5. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:253304572>.
- [40] Yuxuan Sun, Zhen Jiao, Harold J. W. Zandvliet, i Pantelis Bampoulis. Strong fermi-level pinning in ges–metal nanocontacts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(27):11400–11406, 2022. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c02827. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02827>.
- [41] Stanislaw Weglarczyk. Kernel density estimation and its application. *ITM Web of Conferences*, 23:00037, 11 2018. doi: 10.1051/itmconf/20182300037.
- [42] Yu Zhang, Lianqing Liu, Nian-Dong Jiao, Ning Xi, Yuechao Wang, i Zaili Dong. The effects of vacancies on the transport properties of zigzag graphene nanoribbons. *2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, NMDC2010*, Listopad 2010. doi: 10.1109/NMDC.2010.5649618.

- [43] Chen Qiu , Ruyue Cao , Cai-Li Zhang , Chen Zhang , Dan Guo , Tao Shen , Zhu-You Liu , Y. Hu , Fei Wang , i Huiqiu Deng . First-principles study of intrinsic point defects of monolayer ges. *Chinese Physics Letters*, 38, 2021. doi: 10.1088/0256-307X/38/2/026103. URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:246607553>.

Sažetak

U diplomskom radu su izvršene simulacije koherentnog kvantnog transporta na primjeru nanovrpce monosloja germanij-sulfida (GeSNR), pritom koristeći formalizam Greenovih funkcija izvan ravnoteže (NEGF) i maksimalno lokalizirane Wannierove funkcije kao baznu reprezentaciju orbitala hamiltonijana nanosustava. Promatrani su utjecaji točkastih defekata poput vakancija i rubnih defekata na tri transportna svojstva GeSNR-ova: transmisijsku funkciju, širinu transportnog zabranjenog pojasa te vodljivost elektrona i šupljina. Rezultati utjecaja vakancija pokazuju značajan pad transmisije u okolini ruba vodljivog i valentnog pojasa. Pad transmisije je zabilježen i pod utjecajem rubnih defekata, no u drastično slabijoj mjeri. Širina zabranjenog transportnog pojasa raste približno linearno prateći porast udjela vakancija, s porastom od 20 meV za svakih 1% vakancija. Utjecaj rubnih defekata na širinu zabranjenog pojasa je gotovo neznačajan, čineći GeSNR-ove prilično imunima na rubne defekte. Vrijednosti vodljivosti elektrona i šupljina prate hiperbolički trend pada s porastom vakancija i rubnih defekata, gdje vrijednosti vodljivosti padnu 5 puta s udjelom vakancija od 1% te približno 3 puta za udio rubnih defekata preko 10%.

Ključne riječi: monosloj germanij-sulfida (GeS), nanovrpce, formalizam Greenovih funkcija izvan ravnoteže (NEGF), kvantni transport, maksimalno lokalizirane Wannierove funkcije (MLWF), vakancije, rubni defekti, vodljivost, transportni zabranjeni pojas

Impact of defects on the transport properties of monolayer germanium-sulfide nanoribbons

Abstract

Quantum transport simulations, using NEGF and MLWFs, are employed to investigate the impact of vacancies and edge defects on the transport properties of monolayer germanium-sulfide (GeS) nanoribbons (GeSNRs). We statistically investigate the impact of vacancy percentage (P_V), along with edge defect percentage (P_{ED}), on the transmission, transport gap, and electron and hole conductance of GeSNRs. We show that the increase of P_V significantly degrades the transmission, especially near the conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM), which are the most important for transport in electron devices. However, edge defects exhibit much less impact on the degradation of the transmission function, with negligible effect on the transport gap properties. Furthermore, a linear increase of the transport gap with P_V is reported, with a 0,02 eV increase of the gap per 1% of P_V . Finally, the carrier conduction shows a hyperbolic decrease for both vacancies and edge defects, with the conductance reduced by up to $5\times$ in GeSNRs with only 1% of vacancies and about $3\times$ with 10% of edge defects.

Keywords: monolayer germanium-sulfide (GeS), nanoribbon, non-equilibrium Green's function (NEGF), quantum transport, maximally-localized Wannier functions (MLWF), vacancies, edge defects, conductance, transport gap, variability