

**STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF MOLECULARLY PILLARED, 3D NANOPOROUS GRAPHENE MATERIALS.****Ε. Κλώντζας<sup>1,2,3</sup>, Γ. Ε. Φρουδάκης<sup>1</sup>, Ι. Σκαρμούτσος<sup>2,3</sup>, Κ. Γαλιώτης<sup>3,4</sup>, Ε. Ν.Κουκάρας<sup>3,\*</sup>**<sup>1</sup>Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Πανεπιστημιούπολη Βουτών, GR-71003, Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα<sup>2</sup>Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Βασιλέως Κωνσταντίνου 48, GR-11635, Αθήνα, Ελλάδα<sup>3</sup>Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, οδός Σταδίου, Πλατάνι, GR-26504, Πάτρα, Ελλάδα<sup>4</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR-26504, Πάτρα, Ελλάδα.  
(\*koukaras@iceht.forth.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Οι μοριακά υποστυλωμένες νανοπορώδεις δομές γραφενίου είναι μια νέα κατηγορία μικροπορωδών υλικών στα οποία τα φύλλα γραφενίου διαχωρίζονται και διασυνδέονται μεταξύ τους μέσω παρένθεσης οργανικών μορίων. Τα οργανικά μόρια που δρουν σαν στύλοι μεταξύ των φύλλων γραφενίου συνδέονται με αυτά με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα υλικά αυτά είναι υποψήφια για χρήση σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών όπως εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές, εύκαμπτα φωτοβολταϊκά, ανιχνευτές χημικών ουσιών, φωτοκατάλυση, για το διαχωρισμό μειγμάτων και άλλες. Ιδιαίτερα σημαντικό και πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι η δυνατότητα ρύθμισης ιδιοτήτων τους μέσω επιλογής μεταξύ διαφορετικών οργανικών μορίων, μεταβολής της πυκνότητας των παρένθετων μορίων ανά μονάδα επιφάνειας του φύλλου γραφενίου, καθώς και της σχετικής τους κατανομής στο χώρο μεταξύ διαδοχικών φύλλων.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε τον τρόπο και το εύρος που μεταβάλλονται οι ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες των νέων υποστυλωμένων γραφενίων μέσω συστηματικής τροποποίησης της χημικής τους σύστασης και μεταβολής της πυκνότητας των ένθετων οργανικών μοριακών υποστυλωμάτων ανά μονάδα επιφάνειας γραφενίου, όπως αυτές προκύπτουν από υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής και μοριακής μηχανικής. Διαπιστώθηκε ότι η πυκνότητα των ένθετων μορίων υποστυλώσεως και η σχετική κατανομή που έχουν μεταξύ διαδοχικών φύλλων γραφενίου επιδρούν σημαντικά στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες αφού βρίσκουμε ότι τα ενεργειακά χάσματα ρυθμίζονται ώστε να εμφανίζουν ημιαγώγιμη ή αγώγιμη συμπεριφορά. Αξιοσημείωτη είναι και η επίδραση έτερορυθμιζόμενων παραμέτρων στις μηχανικές ιδιότητες αυτών των νέων σχεδιασμένων υλικών αφού διαπιστώθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητάς τους μειώνεται με μείωση του μήκους και με αύξηση της πυκνότητας των μορίων υποστυλώσεως.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

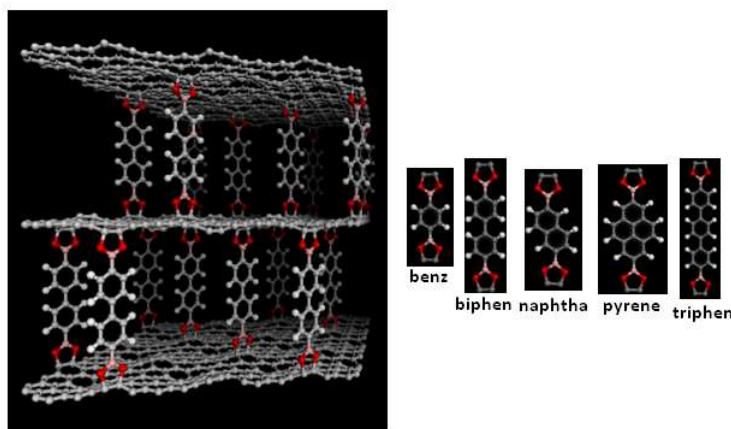
Τα τελευταία χρόνια έχουν καταβληθεί σημαντικές προσπάθειες για τη σχεδίαση και τη κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα, στοχεύοντας στην διατήρηση των καλών επιδόσεων των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και ταυτόχρονα στην εξάλειψη κατά το δυνατόν όλων των μειονεκτημάτων που επιφέρουν η σκληρότητα και η ευθραυστότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των κυκλωμάτων. Η κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών υλικών<sup>1</sup> που θα μπορούν να καμφθούν, να τυλιχτούν και να εκταθούν σε διάφορα σχήματα θα συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία οικογενειών από νέες εφαρμογές για τις σύγχρονες ηλεκτρονικές διατάξεις όπως στην κατασκευή εύκαμπτων οθονών, ανιχνευτών και μπαταριών, για εφαρμογές ανίχνευσης χημικών ουσιών, μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας, ηλεκτρονικό ρουχισμό, αποθήκευσης και διαχωρισμού αερίων και άλλα.

Η ανάπτυξη εύκαμπτων ηλεκτρονικών υλικών βασίζεται τόσο σε ανόργανα όσο και σε οργανικά υλικά, αλλά και σε συνδυασμούς τους. Παρόλο που έχει γίνει σημαντική πρόοδος στη χρήση οργανικών ημιαγωγικών υλικών για τη κατασκευή τέτοιων συσκευών, η απόδοση και η διάρκεια ζωής τους είναι ακόμα χαμηλές λόγω χαμηλής πυκνότητας φορέων και μέτριας χημικής σταθερότητας. Από την άλλη, τα ανόργανα ημιαγωγικά υλικά έχουν σημαντικά μεγαλύτερη πυκνότητα φορέων και χημική σταθερότητα, αλλά λόγω της φύσης τους είναι σκληρά και εύθραυστα και δεν μπορούν να ενσωματωθούν εύκολα σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές συσκευές χωρίς το ενδεχόμενο να μεταβληθούν οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στο χώρο των εύκαμπτων ηλεκτρονικών συσκευών είναι να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα που υπεισέρχονται από τη φύση των οργανικών και ανόργανων ημιαγωγικών υλικών σχεδιάζοντας νέα ημιαγωγικά υλικά σε μοριακό επίπεδο που θα συνδυάζουν μόνο τα πλεονεκτήματα των δυο κατηγοριών. Τα νέα αυτά υλικά θα πρέπει να έχουν τις επιθυμητές ηλεκτρονικές ιδιότητες και την απαιτούμενη ευκαμψία ανάλογα με το είδος της εφαρμογής που προορίζονται και οι ηλεκτρονικές όσο και άλλες ιδιότητές τους να μπορούν να ελεγχθούν είτε μέσω τροποποιήσεων της χημικής τους σύστασης ή με την εφαρμογή κάποιου είδους εξωτερικού πεδίου.

Την τελευταία δεκαετία η ανακάλυψη του γραφενίου από τους Geim και Novoselov το 2004 προκάλεσε μια νέα επανάσταση στον χώρο των υλικών, παρόμοια με αυτή που είχε προκαλέσει λίγα χρόνια πριν η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα. Το γραφένιο<sup>2</sup> μεταξύ άλλων ιδιοτήτων εμφανίζει θεωρητική τιμή ειδικής επιφάνειας ίση με  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{gr}^{-1}$ , μηδενικό ενεργειακό χάσμα, μεγάλη κινητικότητα (θεωρητικά  $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ενώ πρακτικά έχει καταγραφεί έως  $15.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) και πυκνότητα φορέων ( $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) και την υψηλότερη τιμή ειδικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου ( $10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Ιδιαίτερες είναι και οι μηχανικές του ιδιότητες, με τιμή για το μέτρο Youngστο  $\sim 1 \text{ TPa}$  και αντοχή στη θραύση στο  $\sim 42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  (ή αλλιώς  $125 \text{ GPa}$  υποθέτοντας ότι έχει πάχος  $0,335 \text{ nm}$ ). Αυτό που θα δημιουργούσε κρίσιμες προϋποθέσεις για τη χρήση του γραφενίου απευθείας σε πληθώρα ηλεκτρονικών συσκευών είναι η τροποποίηση των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων ώστε να αποκτήσει ημιαγωγική συμπεριφορά χωρίς σημαντική απώλεια της αγωγιμότητας του. Ιδανική θα ήταν η δυνατότητα να μεταβληθούν οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες, αλλά και οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, με μεταβολή της χημικής του σύστασης ή με εφαρμογή κάποιου εξωτερικού πεδίου (εφελκυστική τάση, ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο). Η εύρεση ελεγχόμενου τρόπου μεταβολής του ενεργειακού χάσματος υλικών βασισμένων στο γραφένιο και η ποιοτική και ποσοτική περιγραφή των μεταβολών αυτών σε σχέση με τη μεταβολή της χημικής σύστασης θα οδηγήσει σε μια νέα επανάσταση στο πεδίο των εύκαμπτων ηλεκτρονικών συσκευών.

Στη προσπάθεια επίτευξης της μεταβολής των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο<sup>3</sup>. Η πιο υποσχόμενη από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω σχετικά με την ελεγχόμενη μεταβολή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου αποτελεί η χημική τροποποίησή τους με διάφορες λειτουργικές ομάδες (functional groups) μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Στη βιβλιογραφία<sup>4,5</sup> αναφέρονται πολλοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να εισαχθούν τέτοιου είδους ομάδες είτε σε φύλλα γραφενίου είτε σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου μέσω της πραγματοποίησης ελεγχόμενων αντιδράσεων αναγωγής. Συνδυάζοντας την ιδέα των δομών pillared grapheme, των μεθόδων χημικής τροποποίησης των γραφενίων και οξειδίων του γραφενίου και την ισοδομική στρατηγική που έχει χρησιμοποιηθεί για στη σύνθεση υλικών όπως Isorecticular Metal–Organic Frameworks (IRMOF) και Covalent–Organic Frameworks (COF)<sup>6</sup>, μπορούν να σχεδιαστούν νέα υποστυλωμένα υλικά με βάση το γραφένιο όπως αυτό που αναπαρίσταται στα αριστερά της Εικόνας 1.



**Εικόνα 1.** Αναπαράσταση της υποστυλωμένης δομής γραφενίου (αριστερά) και ενδεικτικό σύνολο οργανικών μορίων που μπορούν να γίνουν στύλοι (δεξιά).

Υλικά σαν αυτό που απεικονίζονται στην Εικόνα 1 είναι γνωστά ως Graphene Oxide Frameworks (GOF)<sup>7</sup>, έχουν συντεθεί και έχουν μελετηθεί θεωρητικά και πειραματικά κυρίως για την ικανότητες προσρόφησης αερίων. Παρεμφερή υλικά είναι και τα Pillared Graphene Frameworks (PGN)<sup>8</sup>. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1, τα φύλλα γραφενίου συνδέονται μεταξύ τους με οργανικά μόρια (στύλους) μέσω του σχηματισμού πενταμελών βοροξονικών δακτυλίων, παρόμοια με τη δομή των υλικών τύπου COF. Μόνο ένας πολύ μικρός αριθμός διαφορετικών οργανικών μορίων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη και το σχεδιασμό υλικών τύπου GOF.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας σχεδιάστηκαν δομές όπως αυτή που εμφανίζεται στην Εικόνα 1 και υπολογίστηκε η μεταβολή των ηλεκτρονικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων τροποποιώντας τη χημική σύσταση και τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Αρχικά σχεδιάστηκαν οι περιοδικές δομές χρησιμοποιώντας σαν περιοδικό μοντέλο μια κυψελίδα με γεωμετρία εξαγωνικού πλέγματος, η οποία αποτελείτο από δυο φύλλα γραφενίου και τους αντίστοιχους οργανικούς μοριακούς στύλου. Για τη κατασκευή των μοντέλων λήφθηκαν υπόψη τα παρακάτω δομικά χαρακτηριστικά: τρεις διαφορετικές πυκνότητες οργανικών γεφυρών, δυο οργανικές γέφυρες με διαφορετική χημική σύσταση και τρεις διαφορετικές κατανομές των οργανικών στύλων πάνω στο φύλλο γραφενίου.

Στη συνέχεια βελτιστοποιήθηκαν οι ατομικές θέσεις και οι πλεγματικές σταθερές των περιοδικών δομών. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν αρχικά με μεθόδους μοριακής μηχανικής χρησιμοποιώντας το δυναμικό UFF<sup>9</sup> για την λήψη των απαραίτητων ατομικών παραμέτρων και των αντίστοιχων εξισώσεων που περιγράφουν τους δεσμούς των ατόμων της δομής. Η συμμετρία της περιοδικής δομής ήταν η P1. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το υπολογιστικό πακέτο GULP<sup>10,11</sup>. Κατόπιν οι βελτιστοποιημένες δομές που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικές δομές και βελτιστοποιήθηκαν ξανά γεωμετρικά ως προς τη θέση των ατόμων και τις πλεγματικές σταθερές χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Self-Consistent Charge Density Functional-Based Tight-Binding method (SCC-DFTB)<sup>12,13</sup>. Για τη δειγματοληψία του αντίστροφου χώρου χρησιμοποιήθηκε πλέγμα Monkhorst-Pack<sup>14</sup> 4×4×4 με το οποίο επιτυγχάνεται η επιθυμητή σύγκλιση και δεδομένου του σημαντικού μεγέθους του ευθέως πλέγματος. Οι τιμές των απαιτούμενων φυσικών παραμέτρων—ολοκληρώματα, ατομικές παραμέτρους, διατομικές αλληλεπιδράσεις— που χρειάζονται για την κατασκευή της χαμιλτονιανής ελήφθησαν από τα αρχεία Slater-Koster matsci-0-3, οι τελευταίες εκδόσεις των οποίων είναι διαθέσιμες ηλεκτρονικά από την πλατφόρμα

DFTB.org. Οι υπολογισμοί βελτιστοποίησης γεωμετρίας έχουν πραγματοποιηθεί με το υπολογιστικό πακέτο DFTB+<sup>15</sup>.

Για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των βελτιστοποιημένων περιοδικών δομών πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για να κατασκευαστούν για κάθε δομή διαγράμματα Πυκνότητας Καταστάσεων (Density of States, DOS) και Μερικής Πυκνότητας Καταστάσεων (Partial, or Projected Density of States, PDOS). Οι υπολογισμοί ηλεκτρονικών ιδιοτήτων έγιναν με το πακέτο DFTB+ με τις ίδιες υπολογιστικές λεπτομέρειες για την περίπτωση της βελτιστοποίησης γεωμετρίας.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

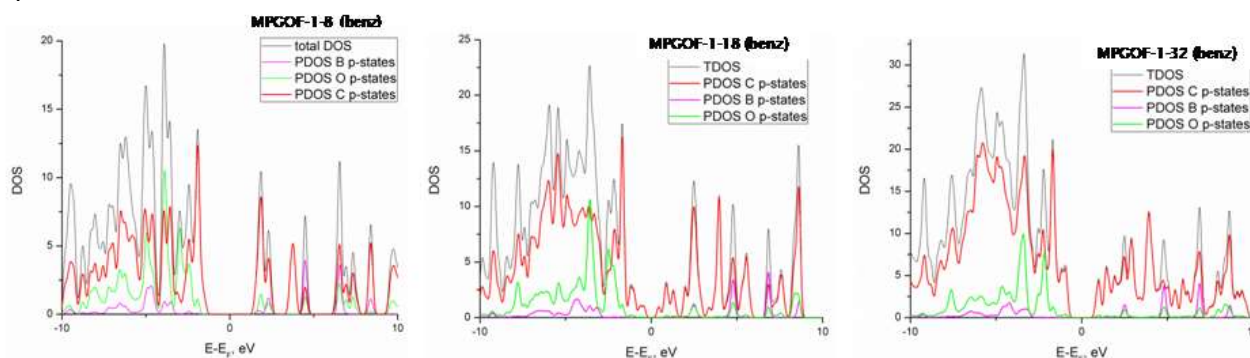
Αρχικά οι δομές βελτιστοποιήθηκαν γεωμετρικά, ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην Υπολογιστική Ενότητα. Οι βελτιστοποιημένες δομές δεν παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με την αρχική εξαγωνική κυψελίδα όπως αυτή είχε σχεδιαστεί, με κάποιες διαφορές να σημειώνονται στα μήκη της κυψελίδας. Οι γωνίες του πλέγματος διατηρήθηκαν στην αρχική τους τιμή με λίγες εξαιρέσεις που δεν υπερβαίνουν τις τρεις μοίρες.

**Πίνακας 1.** Δομικά χαρακτηριστικά των βελτιστοποιημένων γεωμετριών των MPGOF.

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	C atoms of graphene layers	$C_{sp3}/C_{sp2}$ ratio on graphene layers	Band Gap (eV)	d-spacing (Å)
<b>MPGOF-1-8 benz</b>	5.02	5.02	22.42	90.0	90.0	118.8	16	0,5	2.26	11.2
<b>MPGOF-1-8 pyrene</b>	5.01	5.01	30.87	89.9	90.0	117.2	16	0,5	1.18	15.4
<b>MPGOF-1-18 benz</b>	7.42	7.42	22.95	89.9	90.0	120.1	36	0,22	0.14	11.5
<b>MPGOF-1-18 pyrene</b>	7.42	7.42	31.46	89.9	90.0	120.1	36	0,22	0.14	15.7
<b>MPGOF-1-32 benz</b>	9.86	9.86	23.45	90.0	89.9	119.9	64	0,125	0.98	11.7
<b>MPGOF-1-32 pyrene</b>	9.86	9.86	31.94	89.9	90.0	119.9	64	0,125	0.71	15.9

Βρίσκουμε ότι τα δομικά χαρακτηριστικά<sup>16</sup> τα οποία επιλέγουμε για να σχεδιάσουμε τις μοριακά υποστυλωμένες δομές διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μοριακά υποστυλωμένων γραφενικών υλικών (MPGOF). Πιο συγκεκριμένα, εξετάσαμε την επίδραση της πυκνότητας των οργανικών πυλώνων (στύλων), της χημικής τους σύστασης και του τρόπου διασποράς τους πάνω στο φύλλο του γραφενίου στη μεταβολή του ηλεκτρονικού ενεργειακού χάσματος και στο τρόπο διαμόρφωσης των ηλεκτρονικών καταστάσεων γύρω από τη περιοχή της ενέργειας Fermi. Όσον αφορά την επίδραση της πυκνότητας πυλώνων, επιλέξαμε τρεις διαφορετικές πυκνότητες που αντικατοπτρίζονται στην ονομασία των αντίστοιχων δομών, MPGOF-*n-m*, όπου οι ακέραιοι αριθμοί *n* και *m* δηλώνουν των αριθμό των πυλώνων (*n*) ανά αριθμό των ατόμων C στη κυψελίδα (*m*). Οι πυκνότητες που εξετάστηκαν αντιστοιχούν στις δομές MPGOF-1-8, MPGOF-1-18 και MPGOF-1-32. Για να δημιουργήσουμε τις συγκεκριμένες πυκνότητες στα μοντέλα μας, χρησιμοποιήσαμε δυο μοριακούς στύλους ανά κυψελίδα και μεταβάλλαμε τις διαστάσεις (μεταβολή του αριθμού των ατόμων C του γραφενίου στη κυψελίδα) του φύλλου γραφενίου). Μεγαλύτερη πυκνότητα έχει η δομή 1-8 και μικρότερη η 1-32. Για την επίδραση της πυκνότητας στο ενεργειακό χάσμα λάβαμε υπόψη μια διασπορά πυλώνων που αντιστοιχούσε στη πιο διατεταγμένη περίπτωση για δυο διαφορετικές χημικές συστάσεις των οργανικών πυλώνων, όπου στη μια περίπτωση χρησιμοποιήθηκε φαινύλιο και στην άλλη πυρένιο σαν οργανικός πυλώνας. Από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι η πυκνότητα κάλυψης επιδρά σημαντικά στη ενεργειακό χάσμα των σχεδιαζόμενων υλικών

μεταβάλλοντας το ενεργειακό χάσμα περισσότερο από 1eV. Στη περίπτωση του δομών MPGOFστα οποία το φαινύλιο λειτουργεί ως οργανικός πυλώνας, βρέθηκε ότι οι τιμές του χάσματος κυμαίνονται από 2,3 eV για το MPGOF-1-8, 0,2 eV για το MPGOF-1-18 και 1,0 eV για το MPGOF-1-32. Παρατηρείται ότι για την ενδιάμεση πυκνότητα (1-18), η τιμή του χάσματος είναι μικρότερη από αυτή για τη μικρότερη πυκνότητα που εξετάστηκε (1-32), το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι η διασπορά των πυλώνων είναι διαφορετική στην περίπτωση των δομών ενδιάμεσης πυκνότητας κάλυψης σε σχέση με τις άλλες δυο περιπτώσεις λόγω του μεγέθους των φύλλων του γραφενίου. Η διαφορά αυτή μας ενέπνευσε να μελετήσουμε την επίδραση της διασποράς των πυλώνων την οποία αναφέρουμε παρακάτω. Η χημική σύσταση των πυλώνων δεν φαίνεται να επιδρά σε σημαντικό βαθμό στη διαμόρφωση του μεγέθους του ενεργειακού χάσματος, με εξαίρεση τη περίπτωση της μεγάλης πυκνότητας πυλώνων, για την οποία το ενεργειακό χάσμα μεταβάλλεται από 2,3 eV σε 1,2 eV για την περίπτωση του φαινολικού και του πυρενικού αναλόγου. Η μεταβολή αυτή οφείλεται τόσο στην αύξηση του μεγέθους του συζυγιακού συστήματος όσο και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών πυλώνων. Στην Εικόνα 2 απεικονίζονται τα διαγράμματα DOS και PDOS στα οποία δείχνουμε ότι η κύρια συνεισφορά ηλεκτρονικών καταστάσεων γύρω από το ενεργειακό χάσμα προέρχεται από τα άτομα C της περιοδικής δομής με μικρές συνεισφορές από τα άτομα O του πενταμελούς δακτυλίου. Περαιτέρω ανάλυση της πυκνότητας καταστάσεων για τα άτομα C έδειξε ότι στη περίπτωση του φαινολικού αναλόγου, οι καταστάσεις γύρω από το χάσμα προέρχονται κυρίως από τα άτομα C των γραφενίων με εξαίρεση τη δομή με τη μεγαλύτερη πυκνότητα, ενώ στη περίπτωση του πυρενίου η καταστάσεις στη ζώνη σθένους έχουν σημαντική συνεισφορά και από τα άτομα C του πυρενίου.



**Εικόνα 2.** Διαγράμματα ολικής και μερικής πυκνότητας καταστάσεων DOS και PDOS για το φαινολικό ανάλογο και για τις τρεις πυκνότητες πυλώνων που εξετάστηκαν.

Για να διερευνηθεί η επίδραση της διασποράς των πυλώνων στο ενεργειακό χάσμα των MPGOF, σχεδιάστηκαν τρεις επιπλέον δομές βασισμένες στο μέγεθος της κυψελίδας που αντιστοιχεί στο MPGOF-1-32 για το φαινολικό ανάλογο. Διαπιστώθηκε ότι διαφορετικές διασπορές των πυλώνων που βρίσκονται πάνω και κάτω από το ίδιο φύλλο γραφενίου μεταβάλλουν σημαντικά το ενεργειακό χάσμα από 1,0 eV έως και 0,2 eV. Η ανάλυση των διαγραμμάτων DOS και PDOS και σε αυτή τη περίπτωση οδηγεί στα συμπεράσματα που αναφέρονται παραπάνω για τις άλλες δομές MPGOF. Το παρατηρούμενο φαινόμενο αποδίδεται στην ύπαρξη στενών ζωνών ατόμων C με  $sp^2$  υβριδισμό πάνω στα φύλλα γραφενίου και σε κάποιο βαθμό εξαρτάται από τη χειρομορφία των ακμών και το πλάτος της ζώνης που σχηματίζεται<sup>17</sup>. Η συγκεκριμένη πτυχή ερμηνείας είναι υπό εντατική μελέτη.

Υπολογίστηκαν χαρακτηριστικές ποσότητες που καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες των προτεινόμενων υλικών, όπως το μέτρο ελαστικότητας όγκου και το μέτρο διατμήσεως. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι η ελαστικότητα των υποστυλωμένων γραφενίων αυξάνεται με αύξηση του μήκους της οργανικής γέφυρας που δρα σαν πυλώνας. Επίσης διαπιστώθηκε ότι καθώς αυξάνεται η πυκνότητα των πυλώνων έχουμε μείωση της

ελαστικότητας των δομών που έχουν σχεδιαστεί. Για όλες τις δομές, τα μέτρα που υπολογίστηκαν ήταν χαμηλότερα από τα αντίστοιχα του γραφίτη για την ίδια μέθοδο υπολογισμού.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία σχεδιάστηκαν δομές μοριακά υποστυλωμένων γραφενίων MPGOF και μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές και μηχανικές τους ιδιότητες χρησιμοποιώντας υπολογιστικές τεχνικές ηλεκτρονικής δομής της ύλης και μοριακής μηχανικής. Διαπιστώθηκε ότι τα δομικά χαρακτηριστικά επιδρούν σημαντικά στις ιδιότητες αυτές έτσι ώστε να εμφανίζουν ημιαγώγιμη ή αγώγιμη συμπεριφορά. Η πυκνότητα των οργανικών στύλων και η σχετική διασπορά τους πάνω στα φύλλα των γραφενίων είναι οι κύριοι λόγοι της συμπεριφοράς αυτής και έχουν και οι δυο εξίσου σημαντική συνεισφορά σε αυτή την συμπεριφορά. Η χημική σύσταση των οργανικών πυλώνων που εξετάστηκαν έδειξε ότι δεν έχει τόσο μεγάλη επίδραση, με εξαίρεση τις δομές που είχαν τη μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας πυλώνων.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο Ε.Κ. αναγνωρίζει στήριξη για την παρούσα εργασία που υλοποιήθηκε στα πλαίσια της Μεταδιδακτορικής Έρευνας με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτήθηκε από την πράξη «Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων ερευνητών/Ερευνητριών» από τους πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» με άξονες προτεραιότητας 6, 8, 9 και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ και το ελληνικό δημόσιο. Οι συγγραφείς ευχαριστούν για χρηματοδότηση του έργου από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ) και από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ), με αρ. Σύμβασης Έργου 1536.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M. –S. Kim, J.-H. Ahn. *Adv. Mater.* 28 (2016) 4184-4202.
- [2] A. Rashid, M. Yusoff. "Graphene-based Energy Devices", first edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [3] K.-Y. Lian, Y.-F. Ji, X.-F. Li, M.-X. Jin, D.-J. Ding, Y. Luo. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 6049–6054.
- [4] U. N. Maiti, W. J. Lee, J. M. Lee, Y. Oh, J. Y. Kim, J. E. Kim, J. Shim, T. H. Han, S. O. Kim. *Adv. Mater.* 26 (2014) 40-67.
- [5] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos., V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R.Zboril, K. S. Kim. *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156-6214.
- [6] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi. *Chem. Rev.* 112 (2012) 673.
- [7] J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. Zhou, T. Yildirim. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1–4.
- [8] R. Kumar, V M. Suresh, T. K. Maji, C. N. R. Rao. *Chem. Commun.* 50 (2014) 2015.
- [9] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024-10035.
- [10] J.D. Gale. *JCS Faraday Trans.* 93 (1997) 629.
- [11] <https://nanochemistry.curtin.edu.au/gulp/>
- [12] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim. *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 185–192.
- [13] A. Oliveira, G. Seifert, T. Heine, H. A. Duarte. *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1193–1205.
- [14] Monkhorst, H. J., Pack, J. D. *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [15] DFTB+ ver. 1.2, <http://www.dftb-plus.info/>
- [16] E. Klontzas, E. Tyliaakis, V. Varshney, A. K. Roy, G. E. Froudakis. under revision in *Scientific reports*.
- [17] E. Klontzas, G. E. Froudakis. Submitted to *Journal of Physical Chemistry C*