

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Державний заклад «Південноукраїнський національний
педагогічний університет імені К. Д. Ушинського»

ЗДЕЩИЦ АНАСТАСІЯ ВАЛЕРІЇВНА

УДК 538.9

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР

01.04.07. – Фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Одеса – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державному вищому навчальному закладі «Криворізький державний педагогічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Балабай Руслана Михайлівна,
Криворізький державний педагогічний університет, професор
кафедри фізики та методики її навчання.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Ясковець Іван Іванович,
Інститут фізики НАН України,
провідний науковий співробітник відділу електроніки
твердого тіла.

доктор фізико-математичних наук, професор
Ніцук Юрій Андрійович,
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
професор кафедри експериментальної фізики.

Захист відбудеться 2 жовтня 2019 року о 16 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 у Південноукраїнському національному педагогічному університеті імені К. Д. Ушинського за адресою: 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26. Тел.: (048)731-17-91.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К. Д. Ушинського за адресою: 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36.

Автореферат розісланий 15 серпня 2019 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради К 41.053.07
кандидат фізико-математичних наук,
доцент



О. Х. Тадеуш

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Матеріали, які традиційно використовують в електроніці, мають обмеження за своїми властивостями, тому в матеріалознавстві розробляються різні технології для створення гібридних структур. Важливу роль при цьому грає не тільки хімічний склад окремих компонентів, але і їх атомна структура та взаємне розташування, тобто внутрішня архітектура гібриду. Вона дає можливість керувати електронними властивостями отриманого матеріалу, а різноманіття можливих геометрій відкриває необмежений спектр додаткових якостей в таких гібридних структурах, які складаються із волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu, графену та графеноподібного ZnO, тобто матеріалів, складених з декількох, часто абсолютно різнорідних компонентів, які дають комбінацію потрібних властивостей в новому створеному композиті.

Майбутнє технологій при створенні нових гібридних структур із наперед заданими властивостями, як показала практика їх виготовлення, критично залежить від теоретичних розрахунків, що прогнозують електронні та інші властивості штучної структури до створення її експериментального зразку. Цей етап є невід'ємним етапом промислового процесу із огляду на складність і високу вартість виготовлення наноструктур на стадії розробки.

Отже, аналіз результатів досліджень і практика створення нових композитних матеріалів вказують на необхідність розв'язку **актуальної наукової задачі**, яка полягає в теоретичному дослідженні електронних властивостей та розрахунку параметрів гібридних наноструктур, складених: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu, графену та графеноподібного ZnO, що має важливе значення для науки та виробництва.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертація виконана у рамках держбюджетної теми «Визначення просторової будови та електронних властивостей нанорозмірних твердотільних функціональних структур» (№ д/р 0114U003454) при Криворізькому педагогічному інституті ДВНЗ «Криворізький національний університет», а також за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень у рамках науково-дослідної роботи «Дослідження оптимальних умов проходження електромагнітних сигналів через метаструктуру із фотонною щілиною у повно-оптичному логічному пристрої» (№ д/р 0117U007110, № д/р 01187U000970), що виконувалася при ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет». В обох науково-дослідних роботах автор приймав участь як виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення фізичних параметрів при перетворенні архітектури гібридних наноструктур, шляхом розрахунку електронної густини за допомогою програмного засобу.

Для досягнення мети поставлені та розв'язані такі **завдання**:

– створити адекватні атомні моделі наноструктур та розробити сценарії проведення розрахункового експерименту, які забезпечать масивом даних для визначення електронних властивостей гібридних наноматеріалів;

– адаптувати та вдосконалити відповідно до моделей та сценаріїв розрахунковий алгоритм і спосіб виведення розрахованих даних у авторському пакеті програм, яка застосовує сучасні теоретичні методи фізики твердого тіла: метод функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів;

– провести обчислювальні експерименти, систематизувати і проаналізувати отримані масиви даних для визначення електронних властивостей гібридних наноструктур.

Об'єкт дослідження – гібридні наноструктури.

Предмет дослідження – електронні властивості гібридних композитів, складених: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu, графену та графеноподібного ZnO, які є основними компонентами для сучасної електроніки.

Методи дослідження. Для розв'язку поставлених завдань застосовувалися методи теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, які були реалізовані у формі ефективної і зручної у використанні авторської комп'ютерної програми [1] професора Балабай Р.М., що пройшла успішну апробацію. За прийнятний час та із задовільними обчислювальними затратами за допомогою програмного засобу отримували достовірні та відтворювані результати з їх подальшою візуалізацією. Чисельні масиви даних, отримані в результаті розрахунків із перших принципів, забезпечили проведення порівняльного аналізу поведінки електронних характеристик наноструктур.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Визначені ширини забороненої зони та потенціальні рельєфи гібридних наноструктур, що склалися з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок. Заборонена зона (0,082 eV) у наноструктурі, яка складена тільки з вуглецевих нанотрубок, розміщеними між плівками кремнію, зменшується до значення 0,012 eV при її доповненні волокном поліпарафенілену. При цьому у структурі формуються значні потенціальні бар'єри.

2. Установлена залежність ширини забороненої зони, розподілу кулонівського потенціалу та повної енергії гібридних наноструктур, що склалися з графену, оксиду графену та плівок ZnO, від геометрії взаємного розташування компонентів. Ширина забороненої зони структур із графену або оксиду графену та фрагментів бішарової плівки ZnO чутлива до орієнтації ZnO як відносно площини графену, так і оксиду графену. При певному розташуванні компонентів структури заборонена зона зникає. Гібридні структури із графену та ZnO більш енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO, поверненою до графену.

3. Розраховані ширини забороненої та валентної зон, значення електричних зарядів в околі остовів атомів наноцелюлози в композитах, що склалися з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu та графену під впливом механічного стискання та розтягнення. Заряди на атомах вуглецю, водню та кисню нанокристалічної целюлози зменшуються при включенні її в композит та механічному стисканні. Ширини забороненої зони наноцелюлози зменшується майже в 2 рази при доповненні до неї інших структурних матеріалів: площини графену, нанокластерів міді. При механічному стисканні композиту валентна зона

зменшується. Зміна величини забороненої зони таких композитів при стисканні має немонотонний характер із екстремумом типу мінімум.

4. Досліджено зміну ширини забороненої зони, ширини валентної зони для композитних структур на основі нанокристалічної целюлози та графеноподібного ZnO при механічних впливах. Ширина забороненої зони композиту при механічному стисканні зменшується. Зафіксовано значний перенос заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці рекомендацій при:

- виготовленні тонкоплівкових структур ZnO/Gr/ZnO, тобто оптимізації розташування компонентів у внутрішній архітектурі гібриду. Нами визначено, що композитні структури із графену та фрагментів бішарової плівки ZnO більш енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO поверненою до графену. Композитні структури із оксиду графену та ZnO більш енергетично вигідні у порівнянні з композитними структурами із графену та ZnO;

- виготовленні механічних сенсорів на основі кристалічної наноцелюлози. Встановлено, що електронні властивості гібридних композитних структур на основі нанокристалічної целюлози та графеноподібного оксиду цинку або графену можна контролювати шляхом зміни відстані між шарами складових компонентів композиту, що відбуваються під час механічного стискання.

Особистий внесок здобувача. У дисертації представлено результати наукових досліджень, що проведені особисто автором та за його безпосередньою участю. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

- розробка атомних моделей гібридних композитів, складених: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu, графену та графеноподібного ZnO;

- розробка сценаріїв обчислювальних експериментів;

- адаптація авторського програмного коду до особливостей досліджуваних багатоатомних систем;

- проведення обчислень, систематизація та аналіз отриманих даних; оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Результати наукових досліджень, що представлені у дисертації, доповідалися та обговорювалися на 8 міжнародних науково-практичних конференціях: «15 Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем» (2015 р., Івано-Франківська обл.), «Електронні процеси в органічних та неорганічних матеріалах» (23–27 травня 2016 р., м. Тернопіль), «VII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників» (26–30 вересня 2016 р.), всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях «Лашкарьовські читання 2017» (5–7 квітня 2017 р., м. Київ), МКФТТПН-XVI (15–20 травня 2017 р., м. Івано-Франківськ), XXIII Міжнародної школи-семінару «Спектроскопія молекул і кристалів» (20–25 вересня 2017 р., м. Київ), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (22–24 листопада

2017 р., м. Дніпро), «Електронні процеси в органічних і неорганічних матеріалах» (ICEROM-11) (21–25 травня 2018 р., Івано-Франківськ).

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів забезпечується достатнім рівнем адекватності розроблених теоретичних моделей реальним об'єктам, застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення спектральних і електронних властивостей гібридних наноструктур, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик із експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи опубліковано в 13 наукових працях. У тому числі в реферованих наукових міжнародних журналах опубліковано 5 статей, чотири з яких надруковані у виданнях, які індексуються базою даних Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел зі 135 найменувань. Робота викладена на 140 сторінці і включає 47 рисунків та 17 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження; розглянуто зв'язок роботи з науковими темами; сформульовано мету, завдання досліджень; визначено об'єкт, предмет, та методи дослідження; розкрито наукову новизну та практичне значення результатів роботи, особистий внесок здобувача; наведено інформацію щодо апробації й упровадження результатів дослідження, та структури роботи.

У **першому розділі** на основі огляду літератури розглянуті характеристики компонентів гібридних наноструктур. Доведено, що властивості графена, оксида графена та вуглецевих нанотрубок не тільки добре досліджені, але вони вже широко використовуються в промисловості та науці як складові гібридних наноструктур в складі сенсорів, датчиків, електродів тощо.

Розглянуто також характеристики іншого компонента гібридних наноструктур: полімерів поліпарафенілена та нанокристалічної целюлози.

Хоча наноцелюлозні матеріали не є електропровідними, вони після додавання провідних добавок, відіграють важливу роль у гнучкій електроніці як основний компонент, який визначає механічні та оптичні властивості. Їх поверхня дозволяє виготовляти електронні візерунки з високою роздільною здатністю навіть при високотемпературних умовах. На цих підкладках були інтегровані різні електронні пристрої, включаючи сонячні елементи великої площі, транзистори, органічні світлодіоди, антени та сенсорні екрани. Найвищими провідними властивостями вододіють такі полімери як поліпірол, поліпарафенілен, політіофен, поліацетилен тощо. Істотний вплив на електродинамічні властивості провідних полімерів надають структура, конформація і упаковка їх ланцюгів.

Крім цього, в першому розділі розглянуто характеристики ще одного компонента гібридних наноструктур – ZnO. Аналіз стану розробки цього перспективного напівпровідникового матеріалу довів, що його широко використовують в оптичних пристроях, сенсорах, альтернативних і портативних джерелах енергії та пристроях зберігання енергії. Оксид цинку ZnO та його

модифікації стає ключовим технологічним матеріалом, який може бути гнучким, має як напівпровідникові, так і п'єзоелектричні властивості. ZnO прозорий для видимого світла, може утворювати різноманітну сім'ю наноструктур, таких як нанотрубки, нанодроти, наностержні, тетраподи і нанолоти. Коли товщина ZnO порядку декількох атомів, його структура вюрциту може перетворитися на 2D стабільну монослойну структуру, подібну до графену, і модифікація його структури шляхом легування атомами приводить до зміни його електричних властивостей.

Отже, проведений аналіз доводить той факт, що окремо взяті компоненти гібридної структури самі по собі демонструють унікальні фізичні властивості. Це відкриває можливість створювати на їх основі нові багатофункціональні електронні пристрої з винятковими механічними, електричними та оптичними параметрами, а також стійкістю, біосумісністю, екологічністю і низькою токсичністю.

У **другому розділі** описується алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи та вирази для розрахунку електронного спектра і повної енергії із електронної густини основного стану гібридних наноструктур.

Основні стани електронно-ядерної системи визначаються за допомогою самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема. Електронна густина $\rho(\vec{r})$ записується у термінах ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

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

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

де $\{R_j\}$ – координати атомних остовів, $\{\alpha_\nu\}$ – усі зовнішні впливи на систему.

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

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

При розв'язуванні цих рівнянь використовувався формалізм псевдопотенціалу, згідно з яким тверде тіло розглядалося як сукупність валентних електронів та іонних остовів. У наближенні псевдопотенціалу оператор псевдопотенціалу V_{PS} , який описував взаємодію валентних електронів з остовом, – малий, а відповідна псевдо-хвильова функція – гладка. Псевдопотенціал із перших принципів, який був запропонований Бачелетом, Хаманном і Шльотером [2], використовувався нами. Повний потенціал будується як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами, розташованими на позиціях \vec{R}_S , які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{крист}(\vec{r}) \rightarrow V_{PS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_S \widehat{V}_S^{PS}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_S) \quad (4)$$

При моделюванні неперіодичних систем, таких як тонка плівка чи кластер, ізоляція трансльованих об'єктів один від одного забезпечувалася вакуумним проміжком між ними. Періодичність кристалічної решітки створює періодичний потенціал і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину. Потенціал Кона-Шема періодичної системи проявляє ту ж саму періодичність, що й решітка, а орбіталі Кона-Шема можуть бути записані у формі Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_i(\vec{r}, \vec{k}) \quad (5)$$

де \vec{k} є вектором із першої зони Бриллюена (ЗБ). Індекс i перебирає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ має періодичність просторової решітки і може бути розкладена в ряд за плоскими хвилями. Плоскі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, тому використання їх для розкладання одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (6)$$

де \vec{G} є вектор оберненого простору, Ω – об'єм елементарних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну суперрешітку у випадку неперіодичних об'єктів.

Рівняння (3) після Фур'є-перетворення в оберненому просторі має вигляд:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0 \quad (7)$$

де V_{KS} – потенціал Кона-Шема, а V_{XC} є обмінно-кореляційним потенціалом:

$$V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_H(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{XC}(\vec{G}' - \vec{G}) \quad (8)$$

Потенціал Хартрі можна отримати використавши формулу Пуассона:

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{G})}{G^2} \quad (9)$$

Основною величиною в формалізмі ФЕГ є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого розв'язку рівнянь (7), який виконується в усіх точках зони Бриллюена (ЗБ):

$$\rho(\vec{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\vec{k}} \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}' + \alpha \vec{G}) b_j(\vec{k} + \vec{G}') \quad (10)$$

де індекс j перебирає усі заняті стани, \vec{k} є вектором із першої ЗБ, N_T – число операцій α в точковій групі T атомного базису, множник 2 враховує виродженість за спіном.

Розрахунки можна скоротити, якщо використати метод спеціальних точок. Так, можна з прийнятною точністю замінити підсумовування за кінцевим числом спеціальних точок однією точкою в ЗБ, якщо обмежитися лише Γ -точкою в ЗБ, особливо це стосується штучних періодичних систем з великою суперкоміркою.

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

проміжок енергії ΔE , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема (7) одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології ФЕГ кількість зайнятих станів при $T = 0$ К визначалися половиною кількістю електронів у атомному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$E_{tot}/\Omega = \sum_{\vec{k}, \vec{G}, i} |\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{G^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) +$$

$$+ \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', i, l, s} S_s(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{ls}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') +$$

$$+ \sum_{\vec{G}, s} S_s(\vec{G}) V_s^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald},$$
(11)

Після нульової ітерації самоузгодженого розв'язку рівняння Кона-Шема (7) потенціальна частина оператора Кона-Шема містила тільки оператор псевдопотенціала, що екранований діелектричною функцією

$$V_{кр} = V_{PS}(\vec{G}) / \varepsilon(\vec{G}).$$

У наближенні Томаса-Фермі діелектрична функція має вигляд:

$$\varepsilon(\vec{G}) = 1 + \frac{3}{2} \frac{2\pi z e^2}{2\Omega G^2 E_f^0},$$

де $E_f^0 = \left(3\pi^2 \frac{z}{\Omega} \right)^{\frac{2}{3}}$ – енергія Фермі вільного електронного газу; z – кількість електронів, що містяться в об'ємі Ω .

Тобто не враховувалися потенціали, що описували кулонівську та обмінно-кореляційну взаємодію електронів, у зв'язку з тим, що після нульової ітерації ще відсутня інформація щодо густини валентних електронів. Після наступних ітераціях самоузгодження в операторі Кона-Шема вже враховувалися ці взаємодії. Тому при аналізі результатів обчислення особливу увагу було приділено виявленню впливу на електронні характеристики досліджуваної системи врахуванню кулонівської та обмінно-кореляційної взаємодії електронів.

Основним параметром розрахунків багатоатомної системи в межах теорії функціонала електронної густини була самоузгоджена електронна густина $\rho(\mathbf{r})$ (1), котра є неперервною величиною, нормованою на повну кількість електронів в одиничній комірниці суперрешітки. Для оцінки перерозподілу електронного заряду між атомами композиту розраховувався заряд в сферичному околі атома α об'ємом V_α :

$$q_\alpha = Z_\alpha - \int_{V_\alpha} \rho(\vec{r}) d^3 r.$$

У третьому розділі приведені розрахункові дані щодо електронної густини валентних електронів, ширин забороненої та валентної зон, кулонівських потенціалів та зарядів на остовах атомів гібридних наноструктур, які складаються: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду

графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Si, графену та графеноподібного ZnO.

Щодо використання полімерів як складових в гібридних наноструктурах, то зміну їх електропровідних властивостей можна здійснювати за допомогою вибору конкретного типу полімеру. Найкращі провідні властивості мають полімери з системою сполучних зв'язків у ланцюзі макромолекули (серед найвідоміших – поліпіррол, поліпарафенілен, політіофен, поліацетилен тощо) [3]. У роботі [4] аналізують недоліки цих полімерів, які можуть бути оптимізовані шляхом створення композитних матеріалів, серед яких вуглецеві нанотрубки. У випадку досягнення однорідного розподілу нанотрубок у полімерній матриці, можна отримати значне покращення електричної провідності нанокомпозитів. Тому для розширення інформації щодо електронних властивостей гібридних структур з додаванням полімерів були досліджені композити, котрі склалися з волокон поліпарафенілену (PPP) і вуглецевих нанотрубок (CNT), затиснутих тонкими плівками кремнію (Si), товщиною у 2 або 4 атомні площини.

Для обчислення були розроблені моделі таких атомних систем:

Система 1: нескінченний PPP (умовне позначення infPPP) є системою нескінченних ниток. Розміри примітивної комірки були $a=b=5,43 \text{ \AA}$, а розмір вектора трансляції c був таким, щоб забезпечити під час трансляції атомного базису неперервного нескінченного волокна PPP. Атомний базис примітивної комірки для моделювання нескінченного волокна PPP, орієнтованого уздовж осі Z , складався з 12 атомів C і 8 атомів H, тобто двох ланок (C_6H_4).

Система 2 (обмежений PPP – fPPP) є системою обмежених волокон поліпарафенілена (PPP) довжиною $8,67 \text{ \AA}$. Примітивна комірка з розмірами $a = b = 5,43 \text{ \AA}$, а розмір вектора трансляції c був таким, щоб забезпечити під час трансляції атомного базису вакуумного проміжку, що робить волокно PPP обмеженої довжини. Атомний базис примітивної комірки для волокна PPP обмеженої довжини, орієнтованого уздовж осі Z , складався з 12 атомів C і 8 – H.

Система 3 (обмежені вуглецеві нанотрубки – fCNT) – система нанотрубок (CNT) (4,0) обмеженої довжини з діаметром $3,1 \text{ \AA}$ і довжиною $8,46 \text{ \AA}$. Їх розміщення моделювалося у примітивній комірці з орієнтацією паралельною осі Z . Атомний базис для цієї системи складався з 64 атомів C. Сторони комірки $a = b = 10,86 \text{ \AA}$.

Система 4 (обмежені CNT + обмежений PPP – fCNT+fPPP), система нанотрубок (CNT) (4,0) обмеженої довжини ($8,46 \text{ \AA}$) та волокна поліпарафенілена (PPP) довжиною $8,67 \text{ \AA}$ (рис. 1, с). Сторони комірки мали значення $a = b = 10,86 \text{ \AA}$.

Система 5 (атомні площини (100) кремнію – Si (100)) є системою двох нескінченних в напрямках X і Y плівок кремнію Si (100), які розташовані одна відносно одної з вакуумним інтервалом $8,46 \text{ \AA}$ в межах комірки. Атомний базис складався з 32 атомів Si. Сторони примітивної комірки мали значення $a = b = 10,86 \text{ \AA}$.

Система 6 (атомні площини (100) кремнію+обмежений PPP – Si (100)+fPPP) композит з волокон поліпарафенілена довжиною $8,67 \text{ \AA}$, затиснутого між плівками кремнію. Атомний базис примітивної комірки для композиту складався з 32 атомів Si, 12 атомів C і 8 атомів H. Орієнтація плоских волокон PPP була вздовж осі Z примітивної комірки і перпендикулярно до поверхонь плівок Si (100). Сторони примітивної комірки $a = b = 10,86 \text{ \AA}$.

Система 7 (атомні площини (100) кремнію+обмежені CNT – Si (100)+fCNT) є композитом з вуглецевих нанотрубок довжиною 8,46 Å, затиснутими між кремнієвими плівками. Атомний базис примітивної комірки для моделювання структури композиту складався з 32 атомів Si та 64 атомів C. Сторони примітивної комірки $a = b = 10,86$ Å.

Система 8 (атомні площини (100) кремнію + обмежені CNT+обмежений PPP – Si(100)+fCNT+fPPP) є композитом з поліпарафеніленових волокон, що затиснуті між кремнієвими плівками та доповнені вуглецевими нанотрубками. Сторони примітивної комірки мали значення $a = b = 10,86$ Å.

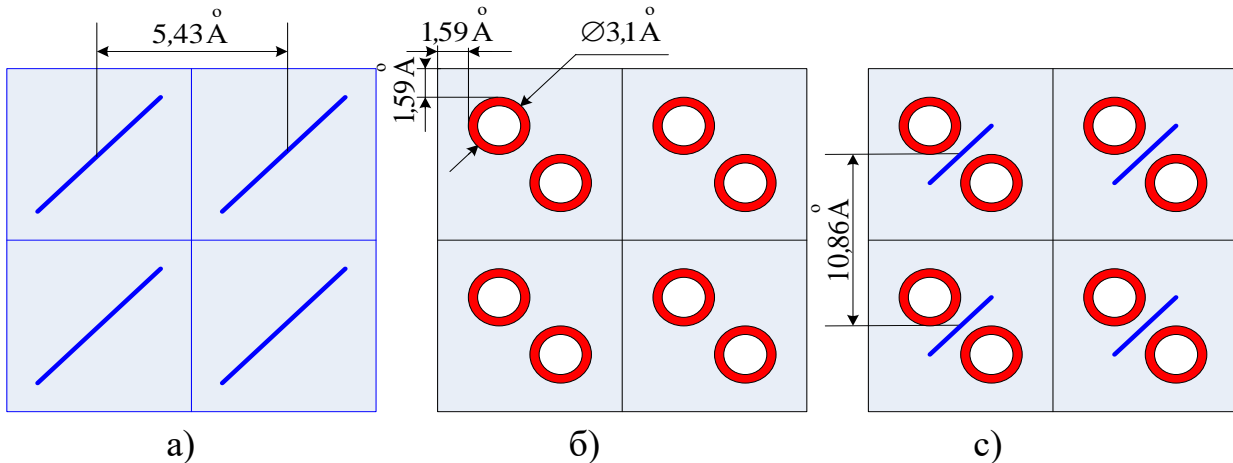


Рис 1. Вид на площину XY трансляційної комірки тетрагонального типу з розміщеними в ній обмежених або нескінченних волокон PPP (C_6H_4)_n (а); обмежених або нескінченних CNT (б); одночасне розміщення CNT і PPP (с).

Для оцінки кулонівського потенціалу в досліджуваних системах було обрано два напрямки: вздовж осі Z та перпендикулярно їй (рис. 2). Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперрешітки, атомний базис не оптимізувався, рівняння Кона-Шема розв'язувалося не самоузгоджено. У табл. 1 приведені ширини валентної зони ΔE_v , забороненої зони E_g , стрибка кулонівських потенціалів для систем 1–8.

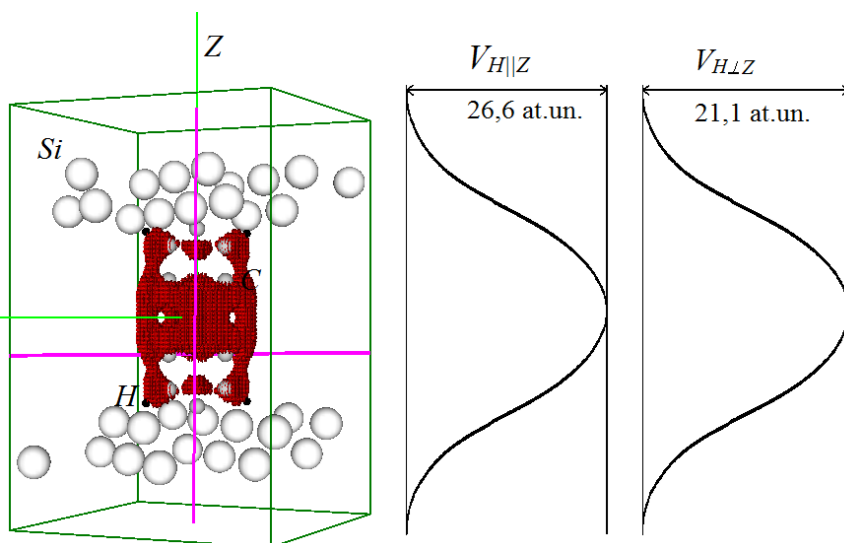


Рис. 2. Просторові розподіли густини валентних електронів у межах 1,0–0,9 від максимального значення для системи 6 та ліній, що вказують на напрямки розрахунку кулонівського потенціалу (ліворуч); Кулонівські потенціали уздовж осі Z та перпендикулярно до неї (праворуч).

Розрахункові дані ширини забороненої та валентної зон, стрибків кулонівські потенціали обраних напрямків для систем 1-8

№ системи	Умовне позначення системи	ΔE_v , eV	E_g , eV	$V_{H Z}$, at. un.	$V_{H\perp Z}$, at. un.
1	infPPP	51,68	0,054	0,21	3,4
2	fPPP	67,93	0,163	10,5	4,2
3	fCNT	30,11	0,213	27,30	17,98
4	fCNT+fPPP	33,14	0,068	44,2	32,3
5	Si(100)	1,98	0,008	5,3	0,3
6	Si(100)+fPPP	83,22	0,000	26,6	21,1
7	Si(100)+fCNT	11,87	0,082	36,4	24,3
8	Si(100)+fCNT+ fPPP	17,09	0,012	62,2	46,1

Аналізуючи розрахункові дані було визначено, що максимальні значення стрибків кулонівського потенціалу спостерігалися в композиті з поліпарафеніленовими волокнами, що затиснуті між кремнієвими плівками і доповнюються вуглецевими нанотрубками в напрямку осі Z (62,2 at. un.), а також перпендикулярно до неї (46,1 at. un.). Потенціальний бар'єр зменшувався, якщо між кремнієвими плівками були затиснуті або тільки волокна полімеру, або тільки вуглецеві нанотрубки. Аналогічна кореляція між значеннями бар'єру та складу композиту спостерігалася для систем, котрі не містили кремнієві плівки. Найбільший бар'єр спостерігався в системі, що містила і полімери і нанотрубки, а найменший бар'єр спостерігався в системі тільки із полімерів. Крім того, для нескінченного полімеру значення потенціального бар'єру було менше, ніж для обмеженого (0,21 at. un. та 10,5 at. un. відповідно).

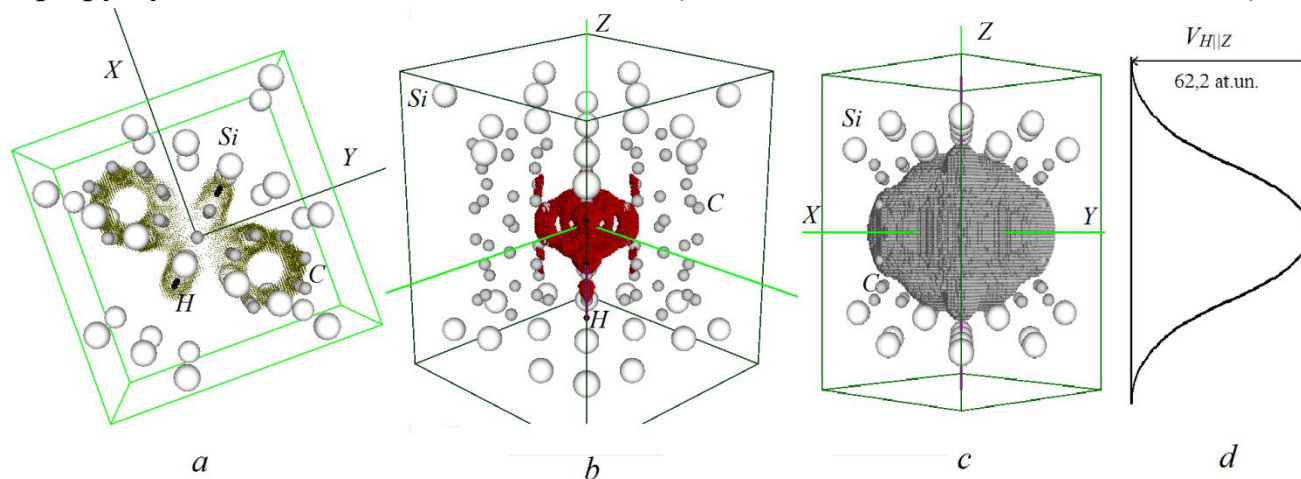


Рис. 3. Просторові розподіли густини валентних електронів для системи 8 в інтервалі 0,6–0,5 від максимального значення (а); в інтервалі 1–0,9 від максимального значення (б); в межах 0,2–0,1 від максимального значення (с); кулонівський потенціал через композит (d).

Щодо величини забороненої зони досліджених систем, було зафіксовано її зникнення для композиту з поліпарафеніленових волокон, затиснутих між плівками кремнію. Щодо ширини валентної зони, було зареєстровано найбільше значення для

цього ж композиту. Композит з вуглецевих нанотрубок, затиснутих між плівками кремнію, мав досить велике значення забороненої зони (0,082 eV), котре зменшувалося з додаванням до композиту волокон PPP до значення 0,012 eV.

Що стосується просторового розподілу електронної густини валентних електронів між складовими композитів, то були зафіксовані такі особливості (рис. 3): спостерігалася значна концентрація просторового розподілу густини в області між ланками обмеженого полімеру. Така концентрація густини валентних електронів в області між ланками полімеру спостерігалася також для нескінченного волокна PPP, але з меншою інтенсивністю.

Перспективним елементом електроніки полімером є також целюлоза. Половина біомаси, виробленої фотосинтезуючими організмами, такими, як рослини, водорості та деякі бактерії складаються з целюлози, яка є найпоширенішою молекулою на планеті [5]. Це поновлюваний та гнучкий матеріал. Однак, теоретичного обґрунтування властивостей композитних структур із включенням целюлози в повній мірі не існує. Тому у розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперрешітки, яка мала примітивну комірку тетрагонального типу з атомним базисом, що містить в собі всю інформацію про систему, що досліджується. Розміри примітивної комірки у напрямках X , Y та Z підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів, що трансляються. Електронно-механічні характеристики, тобто зміна електронної структури в залежності від механічного стиснення композиту, що складався з нанокристалічного волокна целюлози та площини графену (Gr/CNC), визначалися шляхом порівняння властивостей таких систем:

Система 1: 2 обмежені волокна наноцелюлози; атомний базис містив 36 атомів С, 30 атомів О та 66 атомів Н; умовне позначення (CNC);

система 2: фрагмент площини графену; базис містив 96 атомів С; умовне позначення (Gr);

Система 3: обмежені волокна наноцелюлози, до яких додавалися кластери міді; атомний базис містив 36 атомів С, 30 атомів О, 66 атомів Н та 6 атомів Cu; умовне позначення (CNC/Cu₃);

Система 4: фрагмент площини графену, на якій з обох сторін розташовані обмежені волокна наноцелюлози; атомний базис містив 90 атомів С, 30 атомів О та 66 атомів Н; умовне позначення (2CNC/Gr); відстань між графеном та целюлозою становила значення рівне сумі атомних радіусів вуглецю та водню – 1,1 Å; такий композит вважався механічно ненапруженим (рис. 4);

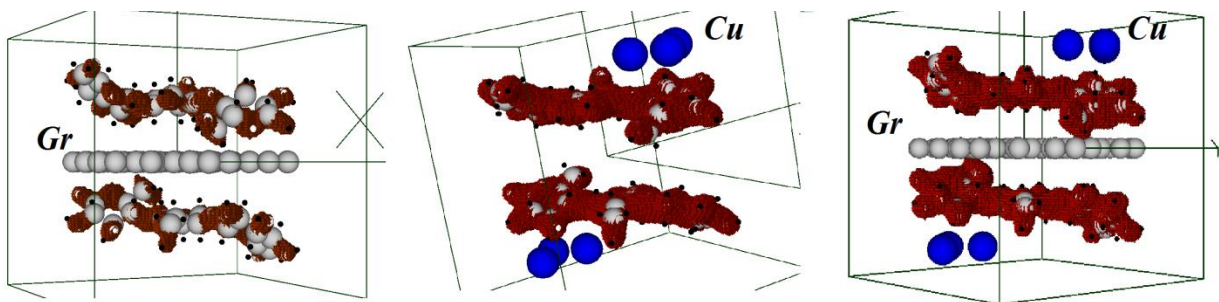


Рис. 4. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізо-значень 0,8–0,7 від максимального в системах 4, 3, 8 зліва направо.

Системи 5, 6 та 7 представляли собою композит типу, що описаний в системі 4, тільки із зменшеною відстанню між площиною графену та волокном целюлози відповідно на 3%, 4% та 5%; такі композити вважалися механічно напруженими (стиснутими); ум. позн. (2CNC/Gr-3%), (2CNC/Gr-4%) та (2CNC/Gr-5%) відповідно.

Система 8: представляла собою композит типу, що описаний в системі 4, тільки із збільшеною відстанню між площиною графену та волокном целюлози на 5%. Ум. позн. (2CNC/Gr+5%), композит вважався механічно напруженим (розтягнутим);

Система 9: обмежені волокна наноцелюлози на площині графену до яких додавалися кластери міді; атомний базис містив 90 атомів С, 30 атомів О, 66 атомів Н та 6 атомів Cu; ум. позн. (2CNC/2Cu₃/Gr); композит механічно ненапружений.

Система 10: композит, що описаний в системі 9, зі збільшенням відстані між площиною графену і наноцелюлозою на 5%. Ум. позн. (2CNC/2Cu₃/Gr+5%), такий композит вважався механічно напруженим (розтягнутим).

Визначено, що значення ширини забороненої зони целюлози зменшувалася майже в 2 рази при будь-якому доповненні до неї інших матеріалів: площини графену, атомів міді. Виняток становить система (2CNC/Gr+5%). Максимальне значення ширини валентної зони мала система 3, яка складалася з волокон наноцелюлози до яких додавалися кластери міді (CNC+Cu).

Розраховане значення ширини забороненої зони волокна наноцелюлози добре узгоджується з експериментальним значенням ($E_g \approx 4,5$ eV), що наведено в [6]. Із отриманих даних (рис. 5, в) видно, що ширина валентної зони зменшується з механічним стисненням композиту наноцелюлози/графену, а при розтягуванні зростає. Таким чином, встановлено, що електронними властивостями композитних структур на основі целюлози можна керувати, наприклад, зміною відстані між шарами складових композиту, що відбувається при механічному стисненні або розтягуванні. Це є фізичним механізмом для використання композитів Gr/CNC у якості електронно-механічних сенсорів.

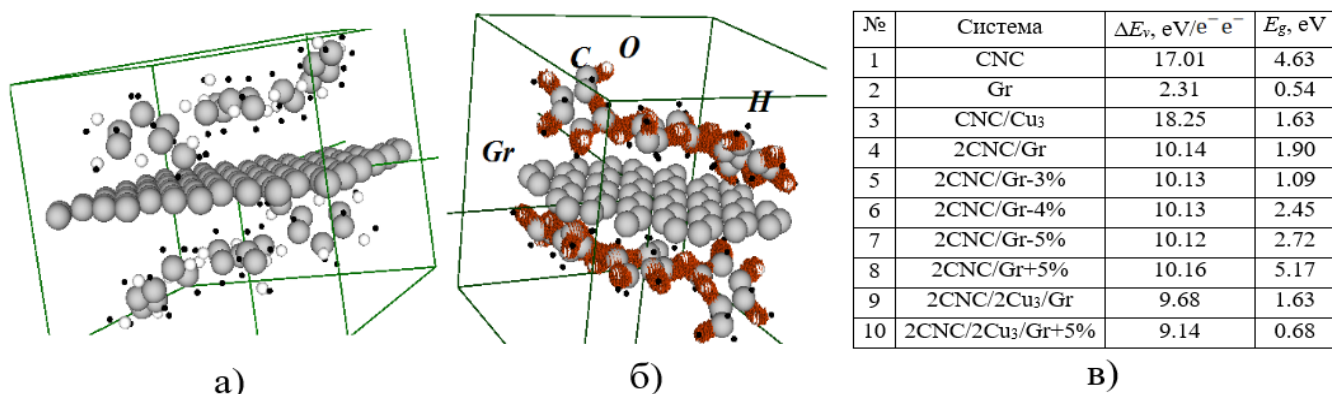


Рис. 5. Атомний базис та примітивна комірка для відтворення гібридної структури на основі графену і целюлози (ліворуч); просторовий розподіл густини валентних електронів в інтервалі 1,0–0,9 від максимального значення для Gr/CNC; розраховані значення ширин забороненої E_g та валентної E_v зон систем, що містять целюлозу.

Розподіл густини валентних електронів композиту целюлози/графену з додаванням міді та без додавання наведено на рис. 4. Аналіз цих просторових розподілів густини валентних електронів показав, що максимальна густина

електронів композиту концентрується навколо nanoцелюлози для всіх систем при різних механічних станах композиту.

Були оцінені зміни зарядових станів атомних остовів вуглецю, водню та кисню, які належали волокнам целюлози. При розрахунку зарядів охоплювалися сфери радіусом 0,73 Å, 0,37 Å, 1,2 Å відповідно. Було зафіксовано, що вони зменшувалися при формуванні композитів целюлози/графену та їх механічному стисканні. Винятком була поведінка атомного остову кисню целюлози, найближчого до графенової площини у композитів. Заряд на остові кисню збільшувався при механічному впливі.

Цікавою композитною структурою є волокна нанокристалічної целюлози та плівки ZnO [7]. Нами були проведені теоретичні дослідження композиту, що складався з графеноподібного оксиду цинку та волокон нанокристалічної целюлози. Були обчислені просторові розподіли густини валентних електронів, ширини забороненої зони та величини заряду на іонних остовах атомів композиту при його механічному стисканні. У розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперрешітки. Суперрешітка мала примітивну комірку тетрагонального типу з атомним базисом, якій містив у собі всю інформацію про систему, що досліджувалася. Розміри примітивної комірки у кристалографічних напрямках підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів кристалічна nanoцелюлоза/графеноподібний оксид цинку (CNC/g-ZnO), що транслюються, і дорівнювали $a = b = c = 16,94 \text{ \AA}$. Обчислення проводилися тільки для Г-точки зони Бриллюена суперрешітки. Визначалися та порівнювалися електронні характеристики композиту при його механічному стисканні. Для цього були змодельовані такі атомні системи:

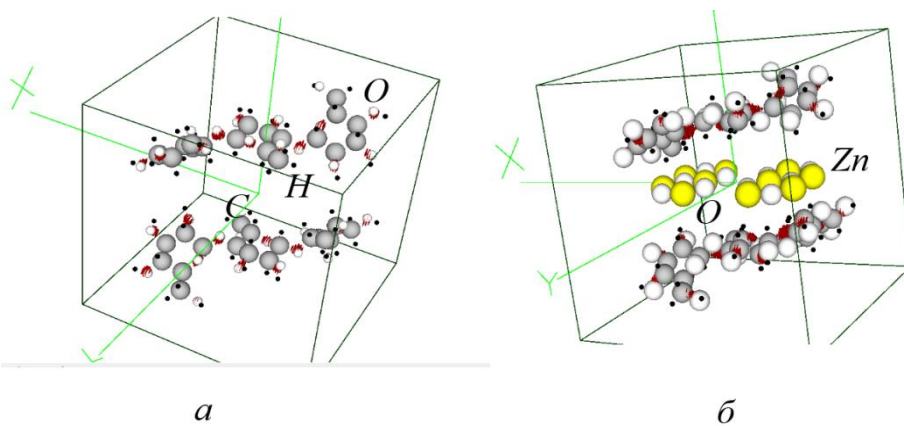


Рис. 6. Одиничні комірки штучних суперрешіток та атомні базиси з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,9–1 від максимального після нульової ітерації: *a* – для системи 1 (CNC), *б* – для системи 2 (CNC/g-ZnO).

Система 1 (умовне позначення CNC) складалася з двох волокон CNC кінцевих розмірів, що розташовані інверсно один до одного на відстані 4,08 Å. Атомний базис містив 36 атомів С, 22 атоми О та 64 атома Н (рис. 6, а);

Система 2 (умовне позначення CNC/g-ZnO) складалася з двох фрагментів шарів g-ZnO, одноатомної товщини, що зажаті волокнами nanoцелюлози. Атомний базис містив 36 атомів С, 44 атомів О, 64 атомів Н та 5 атомів Zn. Відстань між шарами оксиду цинку та волокнами nanoцелюлози становила значення не менше ніж 2,04 Å, що складало суму атомних радіусів цинку та кисню. Композит CNC/g-ZnO з вище означеною відстанню між його компонентами вважався механічно ненапруженим;

Системи 3, 4, 5 представляли собою композит CNC/g-ZnO, описаний як для системи 2, але із зменшеною відстанню між площиною шарів ZnO та волокнами наноцелюлози відповідно на 3%, 4% та 5%. Такі композити вважалися механічно напруженими (стиснутими); умовні позначення відповідно (CNC/ g-ZnO-3%), (CNC/ g-ZnO-4%), (CNC/ g-ZnO-5%). Атомні конфігурації модельних систем дослідження не оптимізувалися.

В табл. 2 наведено розраховані значення ширин забороненої зони (E_g) та ширин валентної зони (ΔE_v) для описаних вище композитів в залежності від ступеня стискання композиту та ступеня самоузгодження рівняння Кона-Шема, тобто врахування кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів, котрі включаються в розрахунок на ітераціях самоузгодження 1 та вище.

Таблиця 2

Значення ширин забороненої зони (E_g) та валентної зони (ΔE_v) в залежності від ступеня стискання композиту та ступеня самоузгодження рівняння Кона-Шема

№ п/п	Система	Після нульової ітерації самоузгодження		Після третьої ітерації самоузгодження	
		ΔE_v , eV	E_g , eV	ΔE_v , eV	E_g , eV
1	CNC	2309,98	4,63	7500,01	6,80
2	CNC/ZnO	2135,28	11,43	7535,38	17,42
3	CNC/ZnO-3%	2135,82	10,07	7518,78	7,07
4	CNC/ZnO-4%	2136,37	9,52	7504,63	6,53
5	CNC/ZnO-5%	2136,91	8,71	7491,84	10,88

З отриманих результатів видно, що врахування кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів при оцінці електронних властивостей гібридних композитів важливо. Зміна ширини забороненої зони та ширини валентної зони композитів при стисканні відрізняється не тільки за величиною, але й за характером. Названі вище величини монотонно змінюються із стисканням, якщо вони оцінені з урахуванням лише взаємодій валентних електронів з іонними остовами, тоді як урахування всіх можливих взаємодій в електронно-ядерній системі композиту виявляє немонотонний характер зміни ширини забороненої зони композиту при стисканні, що має екстремум типу мінімум, який фіксували для систем 3, 4. Тобто, максимальне значення ширини забороненої зони належало системі 2 (CNC/g-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженим. При стисканні композиту ширина забороненої зони, починаючи із значення 17,42 eV, зменшувалася, досягаючи мінімуму рівному 6,53 eV, а потім, з подальшим стисканням, зросла до значення 10,88 eV.

Щодо ширини валентної зони ΔE_v гібридних композитів, її максимальне значення належало системі 2 (CNC/g-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженим. Із подальшим механічним стисканням композиту, неузгоджене значення ширина валентної зони, монотонно збільшувалась. Тоді як узгоджені значення ширини ΔE_v демонстрували зменшення із стисканням композиту.

Щодо розрахованого просторового розподілу електронної густини валентних електронів в межах композиту, то видно, що врахування всіх взаємодій приводить

до помітного переносу електронного заряду з периферійних областей волокон целюлози в їх глиб. Тоді як часткове врахування взаємодії демонструє рівномірний розподіл валентних електронів уздовж волокон наноцелюлози (рис. 7).

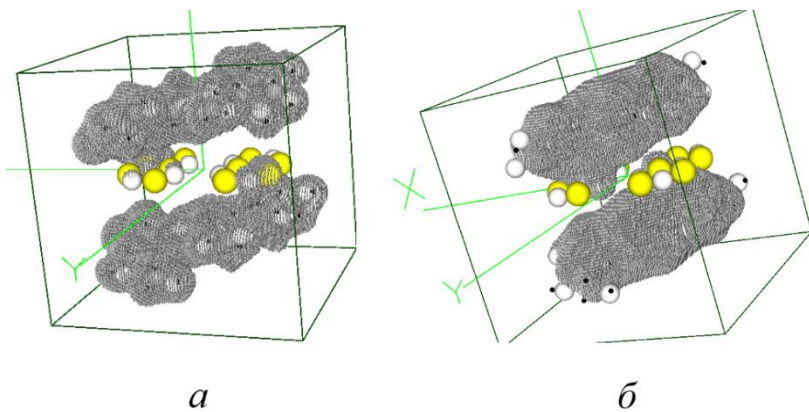


Рис. 7. Одиничні комірки штучних суперрешіток та атомні бази з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,1–0,2 від максимального для системи 3 (CNC/g-ZnO-3%): *а* – після нульової ітерації самоузгодження, *б* – після третьої ітерації самоузгодження.

Така максимальна зосередженість густини валентних електронів в глибині наноцелюлози з охопленням найближчих до неї атомів g-ZnO зберігається для всіх модельних композитів при їх різних механічних станах.

Цей перенос електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їх глиб впливає й на значення зарядів в околі іонних остовів її атомів. Так, заряди на іонних остовах атомів кисню, які розташовані по краях волокон целюлози для всіх систем, що обчислювалися, при врахуванні кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів (узгоджений розрахунок) змінюють значення з від'ємних (неузгоджений розрахунок) на позитивні.

Були розраховані значення зарядів в сферичному об'ємі V_a в околі іонних остовів атомів, які належать до волокон наноцелюлози модельних композитів. Радіуси сферичних околів іонних остовів атомів вуглецю, водню та кисню складали відповідно 0,73 Å, 0,37 Å та 1,2 Å. Порівнюючи отримані заряди для всіх модельних композитів після нульової ітерації самоузгодження зафіксували, що максимальні значення зарядів іонних остовів притаманні волокнам наноцелюлози без шарів ZnO. Заряди, що оцінені із самоузгоджених розрахунків майже однакові для всіх композитів, та не залежать від ступеня стискання.

Отже, перенос електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їх глиб впливає на значення зарядів в околі іонних остовів її атомів.

Таким чином, електронними властивостями гібридних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку можна контролювати, наприклад, шляхом зміни відстані між шарами складових компонентів, що відбувається під час механічного стискання. Так, зміна ширини забороненої зони таких композитів при механічному стисканні має тенденцію до зменшення, присутній значний перенос заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Також, нині багато уваги приділяється композитним структурам із графену (GR) або оксиду графену (GO) та деяким напівпровідникам, котрі демонструють значне покращення в переносі заряду, фотовольтаїчній активності, теплопровідності відносно складових композиту. Зокрема, гібридна структура GO/ZnO [8] є

придатною для сонячних елементів, прозорих електродів в оптоелектронних пристроях, фотокаталітичних приладів та сенсорів тощо. Для розширення інформації щодо гібридних структур GO/ZnO та Gr/ZnO нами були обчислені просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини забороненої зони, кулонівські потенціали вздовж обраних напрямків в композитах, та повну енергію.

При розробці атомної моделі GO розглядалися наступні правила, що властиві його стабільній структурі. По-перше, GO складався з шару графену, гідроксильних груп та атомів кисню, з'єднаних одинарними зв'язками з двома сусідніми атомами вуглецю графену. По-друге, обиралась рівна кількість функціональних груп на кожній стороні листа графену. По-третє, до будь-якого атома вуглецю не могли бути приєднані дві функціональні групи. Моделі композитних структур із графена або оксиду графену та ZnO створювалися шляхом накладення по обидві сторони нескінченних листів графену або оксиду графену фрагментів бішарової плівки ZnO, що була орієнтована до шару графену або атомарною кисневою площиною, або площиною із атомів Zn. У розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперрешітки. Для відтворення нескінченних листів графену або оксиду графену, що покриті скінченними фрагментами плівки ZnO, були розроблені примітивна тетрагональна комірка суперрешітки з розмірами в площині XY $a = 14,76 \text{ \AA}$, $b = 17,04 \text{ \AA}$ та атомні базиси, що наведені на рис. 4. Розмір примітивної комірки у напрямку Z підбирався таким, щоб уникнути взаємодії структур, що транслюються. У розрахунках розрізнялися такі системи:

Система 1: лист графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що орієнтовані до графену O-площиною; умовне позначення (ZnO+Gr), розмір комірки в напрямку Z складав $c = 10,58 \text{ \AA}$; базис містив 18 атомів Zn, 18 атомів O та 96 атомів C.

Система 2: лист графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що орієнтовані до графену Zn-площиною; умовне позначення (OZn+Gr), розмір комірки в напрямку Z складав $c = 10,58 \text{ \AA}$; базис містив 18 атомів Zn, 18 атомів O та 96 – C.

Система 3: лист оксиду графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що орієнтовані до оксиду O-площиною; умовне позначення (ZnO+GO), розмір комірки в напрямку Z складав $c = 13,23 \text{ \AA}$; базис містив 18 атомів Zn, 24 атоми O, 96 атомів C та 2 атоми H.

Система 4: лист оксиду графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що орієнтовані до оксиду Zn -площиною; умовне позначення (OZn+GO), розмір комірки в напрямку Z складав $c = 13,23 \text{ \AA}$; базис містив 18 атомів Zn, 24 атоми O, 96 атомів C та 2 атоми H.

Для визначення впливу невідповідності кристалічних решіток компонентів композитів та їх взаємної інтерфейсної орієнтації на електронні властивості композиту, фрагменти плівки ZnO зсувалися відносно шару графену чи його оксиду (див. рис. 8). Відстань між бішаром ZnO та графеном чи найвищими атомами його оксиду відповідала відстаням між бішарами в кристалічному ZnO. Для формування енергетичного рельєфу зсуву, обчислювалася повна енергія композиту на всіх позиціях взаємного розташування його складових.

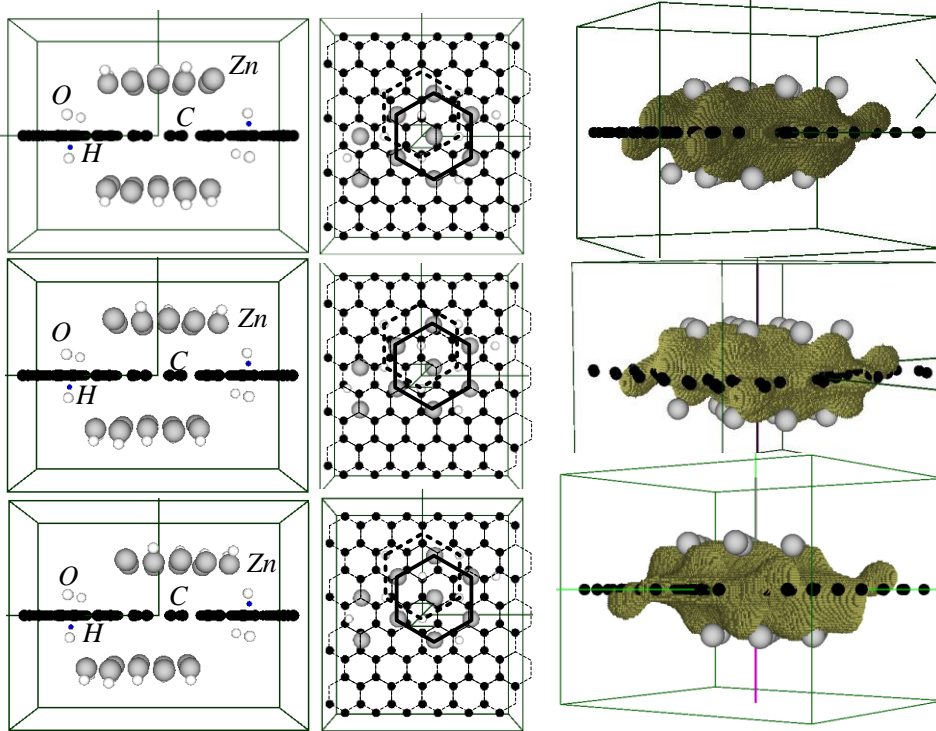


Рис. 8. Положення двошарового ZnO при його зсуві по графеновій площині вздовж осі Y. Згори донизу: вихідне положення, зміщення на 0,65 Å, 1,3 Å. Зліва направо: бічний вигляд на комірку, вид зверху та електронна густина в інтервалі ізо-значень 0,5–0,4 від максимального.

Електронна густина в досліджуваних атомних системах узгоджувалася за певну кількість ітерацій, атомний базис не оптимізувався. Аналіз кулонівського потенціалу вказує, що найбільша його величина формується під плівкою ZnO та, практично, не залежить чи структура організована на графені чи його оксиді (рис. 9).

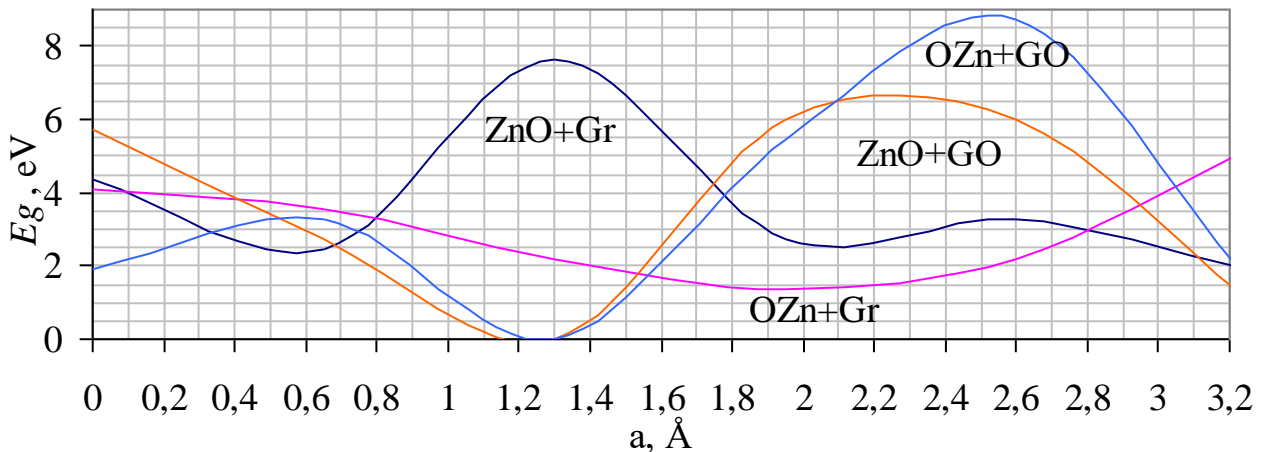


Рис. 9. Значення ширин забороненої зони систем 1–4 в залежності від зсуву фрагмента ZnO по листу графена чи оксиду графена.

За розрахунками енергетичних рельєфів зсуву фрагментів бішарів ZnO, різної орієнтації, уздовж листів графену або його оксиду визначено, що система 1, котра побудована із листа графена, покритого фрагментами бішарів ZnO, які орієнтовані до графену O-площиною, має меншу повну енергію у порівнянні з системою 2, в якій ZnO, орієнтований до графену Zn-площиною. Це зменшення енергії композиту пов'язано із взаємодією шару ZnO із графеном, яка більш інтенсивна, коли до площі графену орієнтована O-площина. Наявність такої взаємодії підтверджують

просторові розподіли електронної густини, котрі мають області обміну електронами між графеном та ZnO, що більш виражені для системи 1. Зсув бішару ZnO уздовж поверхні графену незначно змінює повну енергію для системи 1 та для системи 2.

Ширина забороненої зони композитних структур із графену або оксиду графену та ZnO чутлива до орієнтації ZnO як відносно площини графену, так і оксиду графену, – при певному розташуванні компонентів гетероструктури вона зникає.

Композитні структури із графену та ZnO більш енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO до графену. Композитні структури із оксиду графену та ZnO більш енергетично вигідні у порівнянні із композитами на графені.

ВИСНОВКИ

1. Методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, використовуючи програмний комплекс, розраховані просторові розподіли валентних електронів, густини електронних станів, ширини забороненої зони, ширини валентної зони, значення кулонівських потенціалів, повної енергії та значення зарядів в околі остовів атомів для гібридних композитів, складених: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Si, графену та графеноподібного ZnO.

2. Визначено, що досить велика заборонена зона (0,082 eV) у наноструктурі з вуглецевих нанотрубок, що були розміщені між плівками кремнію, зменшувалася, при її доповненні волокном поліпарафенілену, до значення 0,012 eV, при цьому у структурі формувалися значні стрибки у потенціальних рельєфах.

3. Розраховано ширини забороненої та валентної зон, значення електричних зарядів в околі остовів атомів наноцелюлози в композитах, що склалися з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Si та графену під впливом механічного стискання та розтягнення. Заряди на атомах вуглецю, водню та кисню нанокристалічної целюлози зменшувалися при включенні її в композит та механічному стисканні. Ширина забороненої зони наноцелюлози зменшувалася майже в 2 рази при будь-якому доповненні до неї інших матеріалів: площини графену, нанокластерів міді. При механічному стисканні композиту його електронна валентна зона зменшувалася. Зміна величини забороненої зони таких композитів при стисненні мала немонотонний характер із екстремумом типу мінімум.

4. Встановлено, що електронними властивостями композитних структур на основі целюлози можна керувати зміною відстані між шарами складових композиту, що відбувається при механічному стисканні.

5. Визначена залежність зміни ширини забороненої зони, ширини валентної зони для композитних структур на основі нанокристалічної целюлози та графеноподібного ZnO від величини механічних впливів. Виявлено, що ширина забороненої зони композиту під час механічного стискання має тенденцію до зменшення. Зафіксовано значний перенос заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

6. Встановлено залежність ширини забороненої зони, розподілу кулонівського

потенціалу та повної енергії гібридних наноструктур, що склалися з графену, оксиду графену та плівок ZnO, від геометрії взаємного розташування компонентів. Ширина забороненої зони структур із графену або оксиду графену та фрагментів бішарової плівки ZnO чутлива до орієнтації ZnO як відносно площини графену, так і оксиду графену, – при певному розташуванні компонентів структури заборонена зона зникає. Гібридні структури із графену та ZnO більш енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO, оберненою до графену.

7. Визначено, що при розрахункових оцінках електронних властивостей органічно-неорганічних гібридних композитів важливим є врахування кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ab initio Calculation: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
2. G. B. Bachelet. Pseudopotentials that work: From H to Pu/ G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter// Phys. Rev. B 26. – 1982. – URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.29.2309>
3. M. Benzarti-Ghédira. Effect of the spacer group nature on the optical and electrical properties of confined poly (p-phenylene vinylene) derivatives/ M. Benzarti-Ghédira, I. Zahou, H. Hrichi // Applied Physics A. – 2015. – Vol. 120, No. 3. – URL: https://www.researchgate.net/publication/281775632_Effect_of_the_spacer_group_nature_on_the_optical_and_electrical_properties_of_confined_polyp-phenylene_vinylene_derivatives
4. A. Noll. Morphological Characterization and Modelling of Electrical Conductivity of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(p-Phenylene Sulfide) Nanocomposites Obtained by TwinScrew Extrusion / A. Noll, T. Burkhart. // Composites Science and Technology. – 2011. – Vol. 71, №4. – P. 499–505. – URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00723643/document>
5. Ch. Yan. Highly Stretchable Piezoresistive Graphene–Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors/ Ch. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, P. S. Lee //Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, No. 13. – P. 2022–2027. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201304742>
6. A. Kafy. Cellulose/graphene nanocomposite as multifunctional electronic and solvent sensor material/ A. Kafy, K. K. Sadasivuni, A. Akther, S. K. Min, J. Kim// Materials Letters. – 2015. – Vol. 159. – P. 20–23. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15300094>
7. J. Wang. Highly stretchable and self-deformable alternating current electroluminescent devices / J. Wang, C. Yan, K. J. Chee, P. S. Lee // Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, No. 16. – P. 943–950. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24259383>
8. A. N. Fouda. Photo-Response of Functionalized Self-Assembled Graphene Oxide on Zinc Oxide Heterostructure to UV Illumination / A. N. Fouda, A. B. El Basaty and E. A. Eid //Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11. – URL: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-015-1221-8>

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Балабай Р. М. Електронна структура та діелектрична матриця модельних фотонних кристалів, складених із волокон: розрахунки із перших принципів / Р. М. Балабай, Д. Ю. Грицуля, А. В. Здещиц, О. Ю. Тарасова // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології : зб. наук. праць. – Київ, 2015. – Т. 13, № 4. – С. 707–720 (*Фаховий, Scopus*). – URI: <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/handle/123456789/107304>
2. R. M. Balabai et al. Spectral and barrier properties of heterocomposites based on poly (para-phenylene) disposed between the silicon films / R. M. Balabai, A. V. Zdeschtyts & A. G. Lubenets // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – Vol. 639, 2016 – Iss. 1: 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEROM-10). – P. 39–46. (*Фаховий, Scopus*). – URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254513>
3. R.M. Balabai, A.V. Zdeschtyts, D.V. Zalevskyi. Electronic properties of graphene/ZnO 2D-2D composite // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*, 21 (1), P. 65–72 (2018). (*Фаховий*) DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo21.01.065>
4. A. V. Zdeschtyts. Nanocellulose as the Main Composite Component of Electromechanical Sensors / A. V. Zdeschtyts, R. M. Balabai // *Ukr. J. Phys.* – 2018. – Vol. 63, No. 9. – P. 828. (*Фаховий, Scopus*) DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.828>
5. Балабай Р.М. Електронні властивості гібридного композиту наноцелюлоза/графеноподібний-ZnO із першопринципних обчислень / Р.М. Балабай, А.В. Здещиц // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2019. – Т. 17, № 2. (*Фаховий, Scopus*)
6. Balabai R.M. Graphene-based Photonic Crystal: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschtyts A.V. // *Materials of XV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems»*, Ivano-Frankivsk, 11–16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – С. 400.
7. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschtyts A.V. // *Materials of XV International Conference «Physics and Tecnology of Thin Films and Nanosystems»*, Ivano-Frankivsk, 11–16 травня 2015 р. – Ivano-Frankivsk, 2015. – 400 с.
8. R.M. Balabai, A.V. Zdeschtyts, A.G. Lubenets. Spectral and barrier properties of heterocomposites based on poly (para-phenylene) disposed between the doped silicon films // ICEROM-10 CONFERENCE ABSTRACTS: зб. тез доповідей X міжнародної конференції ICEROM-10, (Тернопіль, 23-27 травня 2016). – Тернопіль: ФОП Паляниця В.А.. – 2016. – 210 с.
9. Р.М. Балабай, А.В. Здещиц., Д.В. Залевський. Електронні властивості 2D-2D гетероструктур графен/ZnO // USCPS-7 CONFERENCE ABSTRACTS: зб. тез доповідей VII Української наукової конференції з фізики напівпровідників USCPS-7, (Дніпро, 26-30 вересня, 2016 р.). – Дніпро: ПП Щербатих О.В. – 2016. – 95 с.
10. А.В. Здещиц. Наноцелюлоза як основний компонент електромеханічних датчиків / А.В. Здещиц, Р.М. Балабай // Всеукраїнська науково-практична конференція "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем" MEICS-2017. (Дніпро, 22-24 листопада 2017) – Т. 2. – URL: http://dsr.univ.kiev.ua/pub/publish/202176/?SHOWALL_2=1

11. A. V. Zdeschchyts. Nanocellulose as the Main Composite Component of Electromechanical Sensors / R. M. Balabai, A. V. Zdeschchyts// Spectroscopy of molecules and crystals : book of abstracts of XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar (September 20–25, 2017 . – K.: Talkom, 2017. – P. 169.

12. A. V. Zdeschchyts. Nanocellulose as a Functional Part of Electronic Components: ab initio Diagnostic Calculation / R. M. Balabai, A. V. Zdeschchyts// XVI International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik). Materials. / Ed. by Prof. Prokopiv V.V. – Ivano-Frankivsk : Publisher Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. – 2017. – P. 206. – URL: https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_16/abstracts/book_xvi.pdf

13. Балабай Р.М., Здещиц А.В. Nanocellulose As The Main Composite Component Of Electromechanical Sensors/11 Міжнародна Конференція "Електронні Процеси в Органічних і Неорганічних матеріалах" (ICEROM-11) 21-25 травня 2018 року Івано-Франківськ.

АНОТАЦІЯ

Здещиц А.В. Електронні властивості гібридних наноструктур. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Державний заклад «Південноукраїнський національний університет імені К. Д. Ушинського», Одеса, 2019.

Дисертацію присвячено визначенню електронних властивостей гібридних наноструктур, які складені: з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Cu, графену та графеноподібного ZnO.

Матеріали, які традиційно використовують у промисловості, мають обмеження за своїми властивостями. Тому в матеріалознавстві розробляються різні технології для створення гібридних структур – матеріалів, що складаються з декількох, часто абсолютно різнорідних компонентів, які дають комбінацію потрібних властивостей в новому створеному матеріалі.

Майбутнє технологій залежить від ефективності системи досліджень, яка забезпечить належним чином усі ланки процесу створення штучних матеріалів із наперед заданими властивостями. Однією із цих ланок є теоретичні розрахунки, в тому числі першопринципні, що прогнозують електронні та інші властивості штучної структури до створення її експериментального зразку. Для реалізації рішення поставлених завдань, що визначають мету роботи, застосовувалися методи теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Для розширення інформації щодо електронних властивостей описаних вище композитних структур були проведені розрахункові дослідження. У розрахунках використовувався метод побудови штучної суперрешітки, яка мала примітивну комірку тетрагонального типу з атомним базисом, що містить в собі всю інформацію про систему, що досліджується.

Визначені ширини забороненої зони та потенціальні рельєфи гібридних наноструктур, що склалися з волокон поліпарафенілену (PPP), плівок Si та вуглецевих нанотрубок. Дослідження показали, що досить велика заборонена зона (0,082 eV) у наноструктурі тільки з вуглецевих нанотрубок, що були розміщені між плівками кремнію, зменшувалася при її доповненні волокном PPP до значення 0,012 eV. При цьому у структурі формувалися значні стрибки у потенціальних рельєфах.

Установлено залежність ширини забороненої зони, розподілу кулонівського потенціалу та повної енергії гібридних наноструктур, що склалися з графену, оксиду графену та плівок ZnO, від геометрії взаємного розташування компонентів. Ширина забороненої зони структур із графену або оксиду графену та фрагментів бішарової плівки ZnO чутлива до орієнтації ZnO як відносно площини графену, так і оксиду графену, – при певному розташуванні компонентів структури заборонена зона зникає. Гібридні структури із графену та ZnO більш енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO поверненою до графену.

Розраховані ширини забороненої та валентної зон, значення електричних зарядів в околі остовів атомів наноцелюлози в композитах, що склалися з волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Si та графену, які знаходились під впливом механічного стискання та розтягнення. Визначено, що заряди на атомах вуглецю, водню та кисню нанокристалічної целюлози зменшувалися при включенні її в композит та при механічному стисканні. Ширини забороненої зони наноцелюлози зменшувалися майже в 2 рази при будь-якому доповненні до неї інших структурованих матеріалів: площини графену, нанокластерів міді. Як показали розрахунки, при механічному стисканні композиту валентна зона зменшувалася. Зміна величини забороненої зони таких композитів при стисканні мала немонотонний характер із екстремумом типу мінімум. Тобто, встановлено, що електронними властивостями композитних структур на основі целюлози можна керувати, наприклад, зміною відстані між шарами складових композиту, що відбувається при механічному стисканні.

Досліджено зміни ширини забороненої зони, ширини валентної зони для композитних структур на основі нанокристалічної целюлози та графеноподібного ZnO при механічних впливах. Виявлено, що ширина забороненої зони композиту при механічному стисканні має тенденцію до зменшення. Зафіксовано значний перенос заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків. Визначено, що при розрахункових оцінках електронних властивостей органічно-неорганічних композитів важливим є врахування кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів.

Практичне значення отриманих результатів дослідження полягає в тому, що результати досліджень дисертаційної роботи сприяють формуванню знань про гібридні наноструктури на атомарному рівні, розвитку фундаментальних понять у нанотехнологіях.

На практиці отриманими результатами із розрахункових експериментів слід керуватися при:

– виготовленні тонкоплівкових структур ZnO/Gr/ZnO, тобто оптимізації розташування компонентів у внутрішній архітектурі гібриду. Нами визначено, що композитні структури із графену та фрагментів бішарової плівки ZnO більш

енергетично вигідно формувати кисневою атомною площиною ZnO поверненою до графену. Композитні структури із оксиду графену та ZnO більш енергетично вигідні у порівнянні з композитними структурами із графену та ZnO;

– виготовленні механічних сенсорів на основі кристалічної наноцелюлози. Встановлено, що електронні властивості гібридних композитних структур на основі нанокристалічної целюлози та графеноподібного оксиду цинку або графену можна контролювати шляхом зміни відстані між шарами складових компонентів композиту, що відбуваються під час механічного стискання.

Ключові слова: метод функціоналу електронної густини, метод псевдопотенціалу, гібридні композити, поліпарафенілен, графен, нанокристалічна целюлоза, графеноподібний ZnO, електронні властивості.

ABSTRACT

Zdeshchyts A.V. Electronic properties of hybrid nanostructures. – Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for candidate's degree of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.07 – solid state physics – South Ukrainian K. D. Ushynsky National Pedagogical University, Odessa, 2019.

Thesis is devoted to the determination of electronic properties of hybrid nanostructures composed of: polyparaphenylene fibers, Si films and carbon nanotubes; graphene, graphene oxide and ZnO films; nanocrystalline cellulose fibers, Cu nanoclusters, graphene and graphene-like ZnO.

Traditional materials used today have limitations in their properties, therefore in material science there is a movement towards the creation of hybrid structures – materials consisting of several, often completely heterogeneous components, which give a combination of the desired properties in the newly created material.

The future of technology depends on establishing an effective research system, which will properly provide all the components of the process of creating artificial materials with predefined properties. One of these links is theoretical calculations, including the first-principle ones, which predict the electronic and other properties of the artificial structure to create its experimental model. To realize the solution of the tasks that determine the purpose of the work, methods of the theory of functional of electronic density and pseudopotential from the first principles were used.

Studies have been carried out to expand the information on the electronic properties of the composite structures described above. In calculations, the method of constructing an artificial super-lattice, which had a primitive cell of tetragonal type with an atomic basis, containing all the information about the studied system, was used.

Defined band gap widths and potential reliefs of hybrid nanostructures consisting of polyparaphenylene fibers, Si films and carbon nanotubes. Thus, a sufficiently large band gap (0,082 eV) in the nanostructure only from carbon nanotubes, which were clamped between silicon films, decreased, with its polypephenylene fiber supplemented, to a value of 0.012 eV, while significant leaps in potential reliefs formed in the structure.

The dependence of the band gap width, the distribution of the Coulomb potential and

the total energy of hybrid nanostructures consisting of graphene, graphene oxide and ZnO films was established from the geometry of the mutual arrangement of the components. The width of the band gap of graphene or graphene oxide and fragments of ZnO binder film is sensitive to the orientation of ZnO both in relation to the graphene and graphene oxide – with a certain location of the structure components the forbidden zone disappears. The hybrid structures of graphene and ZnO are more energetically favorable to form the oxygen atomic plane of ZnO to graphene.

The calculated band gap and valence widths, the value of electric charges in the vicinity of the atoms of nanocellulose in composites consisting of fibers of nanocrystalline cellulose, Cu nanoparticles and graphene under the influence of mechanical compression and stretching. Charge on atoms of carbon, hydrogen and oxygen of nanocrystalline cellulose decreased when it was incorporated into composite and mechanically compressed. The width of the bandgap of nanocellulose decreases by almost 2-fold, with any addition to it of other materials: graphene planes, copper nanoclusters. When mechanical compression of the composite, the valence band decreases. The change in the bandgap space of such composites in compression has a nonmonotonic character with an extremum of the type of minimum. Changes in band gap width, valence band width for composite structures based on nanocrystalline cellulose and graphene-like ZnO with mechanical influences were studied. It was found that the width of the band gap of the composite under mechanical compression tends to decrease. Significant transfer of charge within the composite, which leads to the emergence of areas of spatial charge of various signs. It is determined that when calculating the electronic properties of organic-inorganic hybrid composites, it is important to take into account Coulomb and exchange-correlation interactions of valence electrons.

Keywords: the electron density functional method, ab initio pseudopotential, hybrid composites, polyparaphenylene, graphene, nanocrystalline cellulose, graphene-like ZnO, the electronic properties.

ЗДЕЩИЦ Анастасія Валеріївна

Електронні властивості гібридних наноструктур

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Підписано до друку 13.08.2019.
Формат 60×84/16. Ум. др. арк. – 1,40. Авт. арк. – 0,9.
Тираж – 100 пр.

Друкарня С. Г. Щербенка «Літерія»
вул. Рокоссовського, 5/3, м. Кривий Ріг, 50027
097-192-20-77

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4561 від 13.06.2013 р.