

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах
рукопису

ЗДЕЩИЦ АНАСТАСІЯ ВАЛЕРІЇВНА

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР»

01.04.07. – Фізика твердого тіла

0402 Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-
математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Здещиц А.В.

Науковий керівник - Балабай Руслана Михайлівна, доктор фізико-
математичних наук, професор

Одеса – 2019

АНОТАЦІЯ

Здеицц 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 з перших принципів, 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, плівок Si та вуглецевих нанотрубок. Дослідження показали, що досить велика заборонена зона (0,082 eV) у наноструктурі тільки з вуглецевих нанотрубок, що були розташовані між плівками кремнію, зменшувалася при її доповненні волокном поліпарафенілену до значення 0,012 eV. При цьому у структурі формувалися значні стрибки у потенціальних рельєфах.

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 оберненою до графену.

Розраховані ширини забороненої та валентної зон, значення електричних зарядів в околі остовів атомів наноцелюлози в композитах, що склалися із 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 гібридних 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 оберненою 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 National Pedagogical University named after K. D. Ushinsky, Odessa, 2018.

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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

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. - 2015. - Т. 13, № 4. - С. 707 – 720. 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. - Volume 639, 2016 - Issue 1: 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10). - P. 39-46. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254513>

3. R.M. Balabai, A.V. Zdeschtyts, D.V. Zalevskiy. Electronic properties of graphene/ZnO 2D-2D composite // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, 21 (1), P. 65-72 (2018). 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. 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.

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. 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. – 400 с.

2. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschchyts 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.

3. R.M. Balabai, A.V. Zdeschyts, A.G. Lubenets. Spectral and barrier properties of heterocomposites based on poly (para-phenylene) disposed between the doped silicon films // ICEPOM-10 CONFERENCE ABSTRACTS: зб. тез доповідей X міжнародної конференції ICEPOM-10, (Тернопіль, 23-27 травня 2016). – Тернопіль: ФОП Паляниця В.А.. – 2016. – 210 с.

4. 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.

5. 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. - http://dsr.univ.kiev.ua/pub/publish/202176/?SHOWALL_2=1

6. 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.

7. 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. - https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_16/abstracts/book_xvi.pdf

8. 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" (ICEPOM-11) 21-25 травня 2018 року Івано-Франківськ. – P. 103.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. ГІБРИДИЗАЦІЯ В МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОНІКИ	20
1.1. Класи та підгрупи гібридних наноструктур	20
1.2. Графен, оксид графена та вуглецеві нанотрубки як складові гібридних наноструктур	29
1.3. Полімери поліпарафенілен та нанокристалічна целюлоза як складові гібридних наноструктур	35
1.4. Атомні шари ZnO як складові гібридних наноструктур	43
Висновки до розділу 1	48
РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ.....	49
2.1. Алгоритм визначення електронної густини гібридних наноструктур.....	49
2.2. Вирази для розрахунку електронного спектра, повної енергії та значення заряду із електронної густини основного стану гібридних наноструктур.....	54
2.3.1. Оцінка достовірності обчислень електронно-структурних характеристик гібридних наноструктур	57
2.3.2. Порівняльний аналіз даних, отриманих за допомогою комплексу авторських програм, та даних, отриманих в межах інших теоретичних та експериментальних досліджень для нанокристалічної целюлози	58
Висновки до розділу 2	64
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР	65
3.1. Спектральні та бар'єрні властивості гібридної наноструктури, яка складається з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок.....	65
3.2. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з	

волокон нанокристалічної целюлози та площини графену.....74

3.3. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з волокон нанокристалічної целюлози та графеноподібного ZnO.....85

3.4. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з площини графену та оксиду цинку 104

Висновки до розділу 3116

ВИСНОВКИ118

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ121

ДОДАТКИ138

Додаток 1138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЗ – валентна зона

ЕМП – електромагнітне поле

ЗБ – зона Бриллюена

ЗЗ – заборонена зона

ЗП – зона провідності

ФЕГ – функціонал електронної густини

ГН – гібридні наноструктури

CNC – кристалічна nanoцелюлоза

PPP – поліпарафенілен

CNT – вуглецеві нанотрубки

ВСТУП

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 відіграє 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 у новому створеному композиті.

Отже, гібридні матеріали – це матеріали, отримані за рахунок взаємодії хімічно різних складових (компонентів), найчастіше органічних і неорганічних, які формують певну просторову структуру, що відрізняється від структур вихідних реагентів, але часто наслідують певні властивості та функції вихідних структур [1].

Для природних композитів розмір неорганічних частинок лежить в межах від декількох мікрон до декількох міліметрів, і тому отримуваний матеріал є неоднорідним, що іноді можна помітити навіть неозброєним оком. Якщо зменшувати розмір неорганічних частинок такого матеріалу до розміру молекул органічної частини (кілька нанометрів), то можна підвищити однорідність композиту і отримати поліпшені або навіть абсолютно нові властивості матеріалу. Такі композити часто називають гібридними наноструктурами. Неорганічними будівельними блоками таких матеріалів можуть бути наночастинки, макромолекули, нанотрубки, шаруваті речовини.

Кількість органічних будівельних блоків величезна, тому число можливих комбінацій органічних і неорганічних блоків дуже велике.

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 з перших принципів, що прогнозують електронні та інші властивості штучної структури до створення її експериментального зразку. Цей етап є необхідним із огляду на складність і високу вартість виготовлення гібридних структур на стадії розробки. Крім того, є ряд проблем у фізиці твердого тіла, які за допомогою експериментів не можуть бути розв'язані, тому мають бути вирішені теоретично.

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: із волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; із графену, оксиду графену та плівок ZnO; із волокон нанокристалічної целюлози, нанокластерів Si, графену та графеноподібного ZnO, що має важливе значення для науки та виробництва.

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:

- побудувати 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, а саме: 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: із волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок; з графену, оксиду графену та плівок ZnO; із 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 [2] 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, розташованими між плівками кремнію, зменшується до значення 0,012 eV при її доповненні волокном поліпарафенілену. При цьому у структурі формуються значні потенціальні бар’єри.

2. Встановлена 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 nanoцелюлози 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 nanoцелюлози 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 [2] 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 Міжнародного школа-семінару "Спектроскопія молекул і кристалів" (20-25 вересня 2017р., м. Київ), II Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» (м. Дніпро 22-24 листопада 2017 р.), "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 численних 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 141 сторінці і включає 47 рисунків та 17 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ГІБРИДИЗАЦІЯ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

1.1. Групи та підгрупи гібридних наноструктур

Багато матеріалів, що використовуються в техніці, електроніці, медицині тощо, складаються з неорганічних та органічних компонентів, називають гібридними. У більшості випадків неорганічна компонента забезпечує механічну міцність і загальну структуру, тоді як органічна компонента забезпечує зв'язування між неорганічними складовими. На сьогодні з'являються нові уявлення про гібридні матеріали, котрі дають зрозуміти, що стратегія їх створення знизу, від молекулярного рівня, до рівня готових функціональних матеріалів, призведе до нових властивостей цього класу матеріалів. Так, у створенні та при використанні органічно-неорганічних (гібридних) матеріалів виділяють чотири основні проблеми: (а) їх молекулярна інженерія, (б) їх нанометрові і мікрометрові організації, (в) перехід від функціональних до багатофункціональних гібридів (композитів), і (d) їх комбінація з біоактивними компонентами [3].

Складні композити із органічними складовими відкривають багатообіцяючі шляхи до генерування нових функціональних можливостей, необхідних для задоволення поточних та майбутніх потреб розвитку сучасних технологій, оскільки вони поєднують синергію та функціональність складових компонентів з винятковими механічними, електричними та оптичними властивостями, а також потенційною стійкістю, біосумісністю, екологічністю і низькою токсичністю. Цей набір унікальних та часто протилежних властивостей надає можливість створювати пристрої, які є не тільки міцними, гнучкими, розтяжними і стисливими, але й багатофункціональними. Біосумісність цих композитів робить їх ідеальними кандидатами для різних інтерфейсів в біомедичних застосуваннях, починаючи від біосенсорів до функціональних імплантатів людського

тіла [4].

Природа - це видатний ресурс, який пропонує як інноваційні конструкції, так і компоненти для побудови наступного покоління функціональних гібридних матеріалів. Наприклад, павуки виштовхують шовкові волокна, які конкурують з промисловими полімерами і вуглецевими волокнами завдяки їх ієрархічній організації. З іншого боку, дерева або бамбукові матеріали мають винятково високу міцність, яка рідко досягається в синтетичних матеріалах і конструкціях [5]. Розуміння того, які механізми та особливості організації природних матеріалів створюють їх надзвичайні властивості, дозволить розвивати високопродуктивні синтетичні біологічні композити з унікальною продуктивністю і новими функціональними можливостями. Певні біополімери, що важливі для перспективних гібридних композитів, можна розділити на три класи за їх мономерною одиницею: полісахариди, білок/поліпептиди і полінуклеотиди (рис. 1.1).

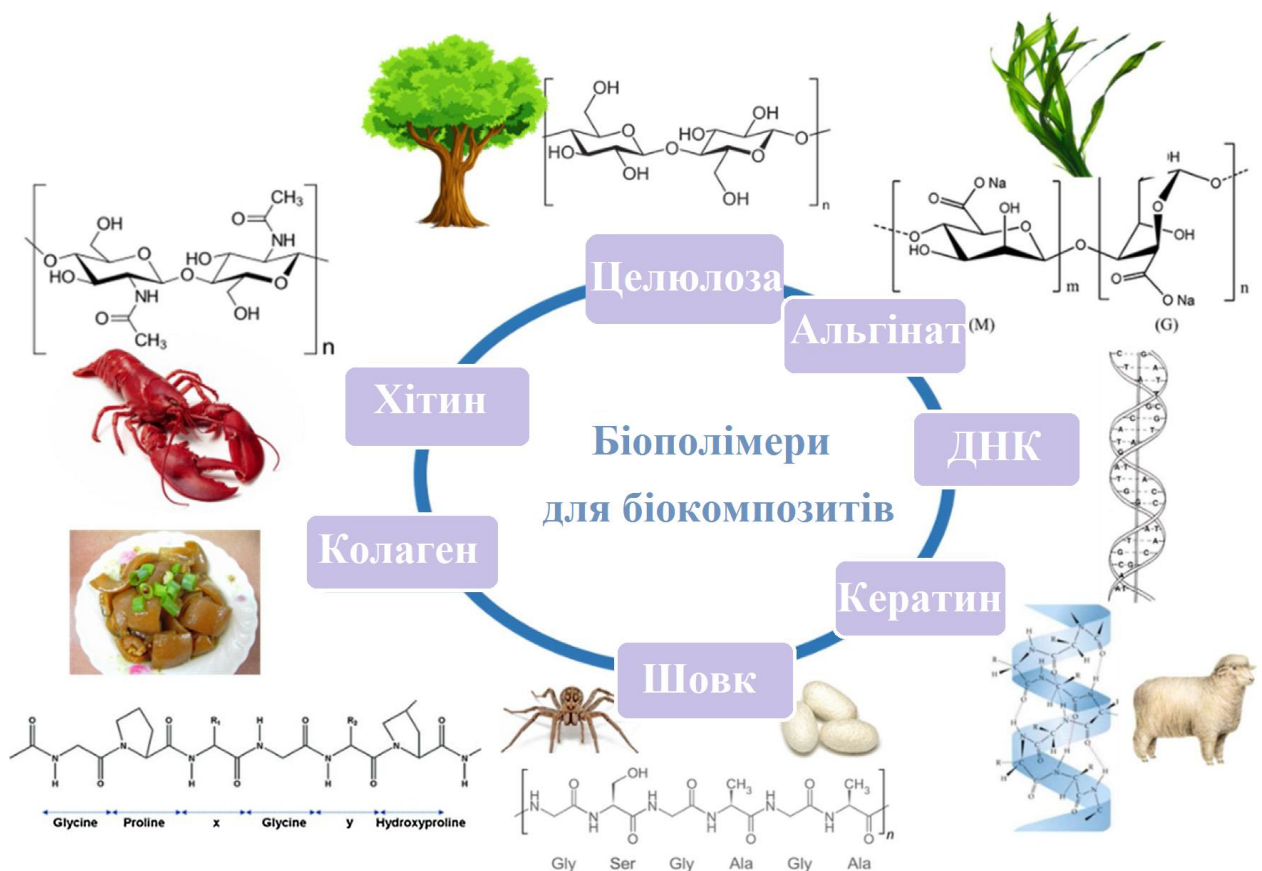


Рис. 1.1. Молекулярні структури та джерела природних біополімерних компонентів для гібридних композитів

Серед них целюлоза, хітин/хітозан і альгінат є найпоширенішими полісахаридами, зв'язаними гліозидними зв'язками; тоді як шовк, колаген і кератин є типовими білками, що складаються з довгих ланцюгів амінокислотних залишків. Ці біополімери є відновлюваними і можуть бути отримані з природних джерел, таких як рослини, екзоскелети членистоногих, шкіра, кокон шовкопряда, павутиння та волосся [6].

Нарешті, дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) є полінуклеотид, який несе генетичну інформацію для навчання, росту, функцій та відтворення живих організмів.

Завдяки багаторівневим системам внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних слабких взаємодій у поєднанні з комплексною багатодоменною вторинною структурою, біополімерні компоненти, зазвичай, самоорганізуються у різні ієрархічні форми, такі як нанооболочки [7], спіральні нановолокна [8] і гнучкі нанопилюшки [9].

Отже, гібридним композитам біополімерні матриці при їх поєднанні з комплементарними нанорозмірними неорганічними компонентами додають міцність та нові функціональні можливості. Вони володіють перевагами органічних компонентів, такими як поновлюваність, біосумісність, біорозкладність, механічна міцність. Неорганічні компоненти можуть бути включені в гібридний композит з контрольованою дисперсністю і високо впорядкованою організацією в залежності від бажаних застосувань, наприклад, в біоелектроніці та доставці ліків в потрібне місце організму [10], моніторингу здоров'я та навколишнього середовища [11], виробництві та зберіганні енергії [12]. Зокрема, для реалізації високої електропровідності до органічного матеріалу можуть бути додані актуальні компоненти, такі як вуглецеві наноструктури і металеві наночастинки. Попередньо запрограмована, контрольована конструкція функціональних інтерфейсів між неорганічними та органічними компонентами є дуже бажаною і включає багато нових морфологій [13-15]. Наприклад, автори роботи [16] виготовили високочутливий гібридний композит, що самовідновлюється, вбудувавши

мережу вуглецевих нанотрубок в матрицю хітозан-наноцелюлози. Іншим прикладом є виготовлення провідних біонанокompatитів шляхом включення високопровідних графенових матеріалів у біополімери [17, 18]. Ці дослідження показують, що нанокompatити біополімер-графен можуть бути налаштовані на дуже високу електричну або іонну провідність шляхом підбору компонентів, складу та організації [19].

Незважаючи на те, що всі ці первинні біополімери складаються з гнучких і напівгнучких первинних структур, для демонстрації посиленних механічних і функціональних характеристик необхідна вторинна організація біополімерів, індукована додатковим слабким внутрішньо- і міжмолекулярним зв'язуванням. Наприклад, наноцелюлоза, загальний природний компонент, складається з декількох паралельно упакованих молекулярних ланцюгів, стабілізованих як водневими зв'язками, так і вандер-Ваальсовими силами в нанофібрилярні структури [20]. Їх висока ступінь кристалічності (70–80%) надає надзвичайно високі модулі пружності 150–220 ГПа [21]. Ці сильні нанофібрилли у вигляді нанокристалів або нановолокна діють як високопродуктивні підсилюючі 1D компоненти завдяки їх високому співвідношенню сторін і високій жорсткості. Наприклад, наноцелюлоза широко використовується для посилення синтетичних полімерів, вуглецевих матриць і неорганічних нанопластів, збільшуючи їх модуль пружності на порядок [21–23].

З іншого боку, біополімери можуть перетворювати збірку синтетичних компонентів у нанокompatити з підвищеними механічними властивостями. Наприклад, графенові папери мають порівняно низький модуль пружності 40 ГПа і міцність 300 МПа через слабкі міжфазні взаємодії в межах їх ламінованої мікроструктури [24]. Це різко контрастує з високим модулем пружності (1 ТПа) і міцністю (130 ГПа) окремих моношарових графенових структур [25]. При додаванні дуже малих фракцій біополімерів, таких як шовк і хітозан, ці графенові папери можуть бути перетворені в більш сильні і жорсткі нанокompatити. Комбінації біо-похідних і синтетичних компонентів

можуть принести додаткову функціональність, таку як електропровідність, теплопровідність, оптична активність, випромінювання світла, магнітні властивості і каталітична активність (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Приклади біополімерних нанокомпозитів для різноманітних структурних і функціональних застосувань

Проте варто згадати, що найважливішою проблемою для обробки нанокомпонентів є їх неконтрольована агрегація, що може призвести до помірного поліпшення або погіршення механічних характеристик. На відміну від звичайних синтетичних наноматеріалів, із зазвичай обмеженими функціональними ділянками, розглянуті тут біокомпоненти мають багате розмаїття функціональних груп, здатних до багатомасштабних водневих зв'язків, кулонівських взаємодій, гідрофобних взаємодій, ван-дер-Ваальсових взаємодій, ковалентних склеювань з різними зовнішніми компонентами. Цей широкий спектр взаємодій приносить користь і модернізацію для нових біонанокомпозитів. Фактично, ці взаємодії забезпечують високу ефективність передачі навантажень через інтерфейси компонентів для підвищення механічних характеристик, але також ускладнюють обробку завдяки великомасштабній і нерівномірній агрегації нанокомпонентів під час

обробки. Ці локалізовані агрегати і пов'язані з ними дефекти прискорюють катастрофічну відмову в нанокompозитних матеріалах під час використання в практичних умовах.

Наноструктури на основі напівпровідникових матеріалів привертають увагу дослідників завдяки їх високому технологічному потенціалу. Унікальні властивості наноматеріалів, що є наслідком великої площі активної поверхні та квантоворозмірних ефектів, відіграють важливу роль у розвитку нанотехніки. Гібридні наноструктури поєднують матеріали з різноманітними властивостями у шаруватих гетероструктурах [26], які лежать в основі сучасної електроніки та можуть призвести до появи нових функціональних властивостей. У традиційних гетероструктурах узгодження решіток та інші міркування обмежують матеріали, які можуть бути об'єднані, та якість інтерфейсів, які можуть бути досягнуті. Це обмеження можна обійти за допомогою використання гібридних композитів, які мають слабкі взаємодії між складовими композиту. Ця слабкість дозволяє в принципі укладати в композити широкий діапазон матеріалів разом. Сильні ковалентні зв'язки забезпечують стабільність в межах складових композиту, тоді як слабкі вандер-Ваальсові сили тримають стек композиту разом. Ці гетерокомпозити демонструють унікальні фізичні властивості, що дає можливість побудувати нові електронні пристрої. На сьогодні велика увага приділяється органічно-неорганічним гібридним композитам, оскільки вони володіють вигідними характеристиками як органічних, так і неорганічних матеріалів [27].

Широко використовують вуглецеві наноматеріали, які включають графен, один з найгнучкіших компонентів; наноалмази, один з найважчих природних матеріалів; і активні аморфні частинки вуглецю, один з найбільш пористих матеріалів. Серед них наноматеріали з гнучким вуглецевим моношаром 1D і 2D (вуглецеві нанотрубки (CNT), графени і графенові оксиди (GO)) з графітовою структурою привертають найбільшу увагу через їх унікальні механічні властивості, електропровідність і теплопровідність, а також велику питому поверхневу область [28, 29]. Інтеграція вуглецевих

нанокомпонентів в біополімерні композити забезпечує біонанокомпозити вражаючим механічним зміцненням і функціональними властивостями, включаючи контрольовану електропровідність, теплопровідність, газові бар'єрні властивості та контрольовану пористість [30–32]. Навіть при малих навантаженнях механічні характеристики і функціональні можливості біополімерних композитів можуть бути значно покращені. Додавання лише 0,8% наночарових гранул до нанокристалічного (CNC) ацетату целюлози може підвищити міцність на розрив на 60%, досягнувши 160 МПа, і сприяти поліпшенню властивостей пароізоляції. Основні взаємодії між полісахаридами та вуглецевими наноматеріалами – це гідрофобно-гідрофобні взаємодії. Наприклад, наноцелюлоза є ідеальним диспергуючим агентом для компонентів графена і CNT [33, 34]. Ці дисперсії можуть бути виготовлені в різних формах, таких як гнучкі і прозорі папери, міцні і струмопровідні волокна і пористі аерогелі [35]. GO є похідною графена, який широко використовується в якості підкладки для графена завдяки його гарній диспергованості і технологічності у водних середовищах [36, 37]. Зазвичай він виробляється з графітових пластівців методом термічного окислення, запропонованого Хамерсом [38] і модифікованим наступниками [39]. Отримані моношарові вуглецеві матеріали утворюють гнучкі листи, які мають високу щільність епоксидних і гідроксильних груп з обох сторін бічної площини і карбоксильні групи навколо плоских країв. У порівнянні з графеновими та CNT компонентами, GO легше інтегруватися з біополімерами, тому що GO містить полярні функціональні можливості, які здатні до водневих зв'язків, полярних, іонних та ковалентних взаємодій з біополімерами. Ці властивості мають два важливих наслідки: (1) профілі GO можуть сильно зв'язуватися з гідрофобними або гідрофільними біополімерами, і (2) міцність інтерфейсів може бути додатково покращена, якщо вибрана відповідна біополімерна матриця. Наприклад, міжфазова міцність GO-листів і позитивно заряджені біополімери, такі як хітозан, можуть бути посилені за допомогою комбінації водневих зв'язків,

кулонівських взаємодій і ковалентного зв'язування. Поєднання GO і амфіфільних біополімерів також стабілізується за допомогою водневих зв'язків і гідрофобних взаємодій організованих міцелярних структур.

Додавання металевих наночастинок до біополімерного композиту додає функціональності за межами простого механічного армування. З точки зору функціональних можливостей, металеві наночастинок можуть забезпечити біополімери електричною провідністю, каталітичною активністю [40, 41]. Однак забезпечення точного розподілу металевих наночастинок у біополімерній матриці є великою проблемою. До теперішнього часу різні білки, ДНК, хітозан та nanoцелюлозні матеріали використовувалися як біопланшети та ефективні відновлювачі для виготовлення багатфункціональних біонаноккомпозитів із вкладеними наночастинками під час каталізу, в сенсорах, фототермічної терапії та антибактеріальних засобах [42]. Крім того, наночастинок оксидів металів іноді можуть бути заміщені наночастинками металів через їхню більшу технологічність і диспергованість в межах біополімерних композитів [43].

Отже, гібридні матеріали відкривають багатообіцяючі шляхи до генерування нових функціональних можливостей в новітніх матеріалах, необхідних для задоволення поточних та майбутніх потреб розвитку сучасних технологій, що використовуються в техніці, електроніці, медицині тощо.

1.2. Графен, оксид графена та вуглецеві нанотрубки як складові гібридних наноструктур

Розглянемо детальніше ще один із можливих складових компонентів гібридних наноструктур – вуглецеві наноматеріали. Завдяки можливостям контролювати механічні та електричні властивості у композиті, графен, оксид графену (GO) та вуглецеві нанотрубки (CNT) викликають великий інтерес серед науковців. Графен складається з моношару sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю з двовимірною (2D) сотовою решіткою, яка є основною складовою для побудови інших типів матеріалів, таких як фулерен, вуглецеві нанотрубки тощо. З відкриттям нових членів сімейства графенів, таких як оксид графена (GO), відновлений оксид графена (rGO), графен-квантові точки (GQD), і їх похідні, вони були досліджені в хімії, фізиці, біомедичних областях тощо (рис. 1.3).

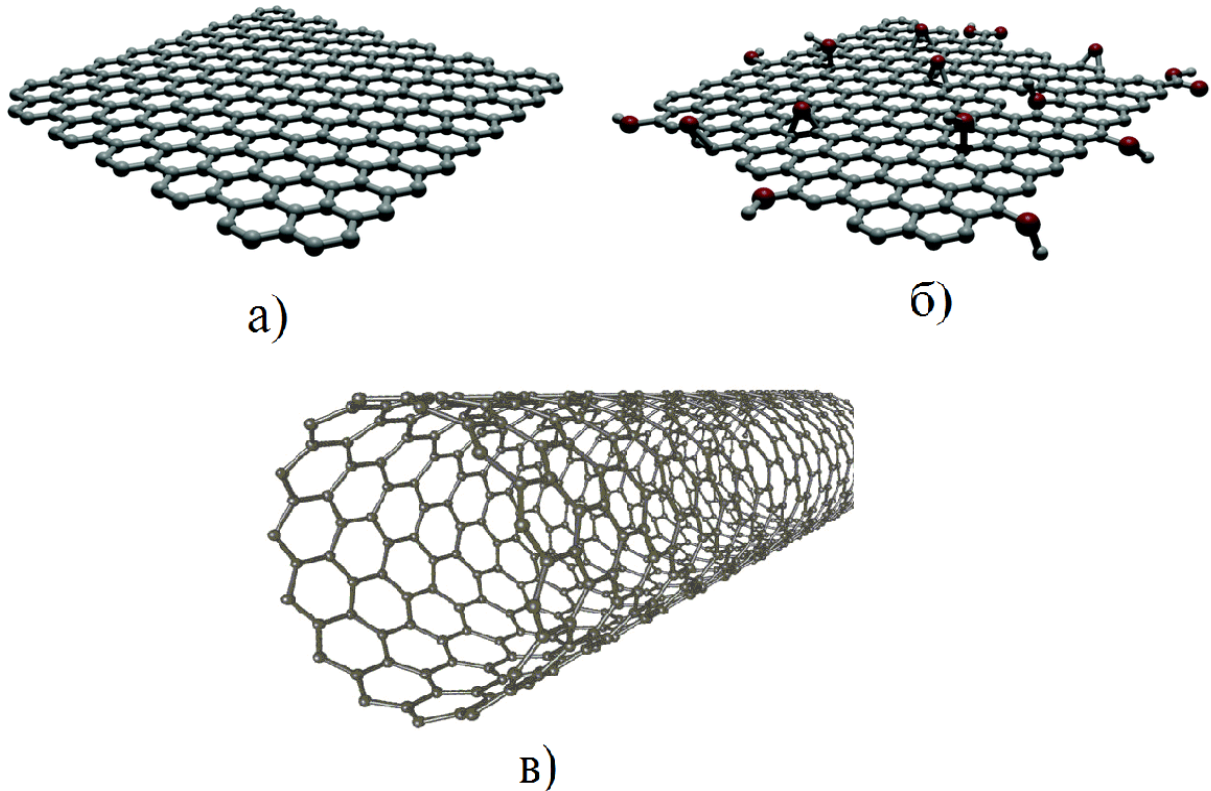


Рис. 1.3. Графен (а), оксид графена (б) та вуглецеві нанотрубки (в) як складові гібридних наноструктур

Графен – це природна ароматична структура, яка має багато ненасичених вуглець-вуглецевих зв'язків у площині, які мають вільні π -електрони і реактивні ділянки для функціоналізації поверхні.

Графен та його похідні можуть бути легко модифіковані невеликими молекулярними барвниками, полімерами, наночастинками (NPs), лікарськими засобами або біомолекулами для отримання наноматеріалів для різних режимів біоімплантації. Волокна на основі графена демонструють чудову гнучкість, електричні властивості за рахунок лінійної волокнистої структури, властивої графену високої електропровідності [44]. Крім того, враховуючи велику кількість природного графіту і встановленої техніки прядіння, волокна на основі графена, одержані з оксиду графена (GO), стають одним з найбільш перспективних кандидатів для роботи в якості гнучких електродів [45]. Однак, як і для графенових волокон, відомо, що природна гідрофобність графенових листів призводить до низької питомої поверхні та слабкої сумісності з електролітом, що призводить до поганих електрохімічних властивостей [46].

Графенові листи мають надзвичайні електронні властивості та високу електрокаталітичну активність. Графенові листи досліджували як електродні матеріали в оптоелектронних пристроях, електрохімічних суперконденсаторах, виготовлених польових транзисторах і побудованих механічних датчиках, датчиках газу, газових сенсорах та біосенсорах [47]. Сьогодні полімери на основі графенових матеріалів розробляються і вивчаються для застосування в якості сенсорів в хімічній і біомедичній областях через їх низьку вартість і гнучкість [48–50]. Багато зусиль приділяється пошуку нових способів зниження собівартості суперконденсаторів з високою продуктивністю, легкістю та гнучкістю. Проте, обмеження полімерних накопичувачів енергії – це погана циклічна стійкість, саморозряд тощо.

Нещодавно було досліджено структуру на основі оксида графена як дуже гарного наповнювача в полімерному нанокомпозиті. Його

технологічність та багаті колоїдні властивості роблять GO універсальною підкладкою для виготовлення функціональних композиційних матеріалів. В роботах [51, 52] повідомляється про виготовлення композиту з нанокристалічної целюлози та оксиду графена (CNC/GO) (рис. 1.4) і його застосування в різних датчиках і пристроях, таких як датчик наближення, хімічний датчик, датчик температури, накопичувач енергії та запам'ятовуючий пристрій пам'яті.

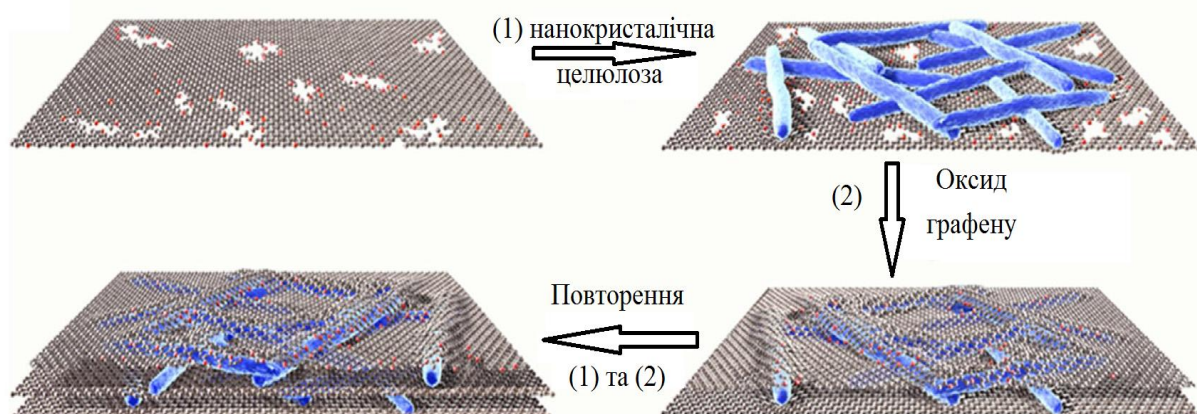


Рис. 1.4. Структура виготовлення нанокompозиту CNC/GO [52]

Матеріали на основі вуглецю, такі як CNT і GO, модифікований графен, можна використовувати для розробки нового композиту для електрода суперконденсатора, оскільки він дешевий і високопровідний. Завдяки своїм унікальним властивостям, графен став важливим будівельним блоком для виготовлення електродів для систем зберігання енергії, таких як літій-іонні батареї. Особлива структура графенових листів робить їх придатними для складання тонких плівок, які поєднують чудову гнучкість з гарною електропровідністю. Тому вони добре підходять для роботи в якості електродів в гнучких системах зберігання енергії. Видатні електричні, термічні та механічні властивості вуглецевих нанотрубок роблять їх перспективним матеріалом для широкого спектру застосування, вони є головними кандидатами для використання в розробці полімерних

композиційних матеріалів. Поєднання чудових властивостей робить вуглецеві нанотрубки ідеальними кандидатами для утворення полімерних композитів з поліпшеними механічними властивостями і електропровідністю. Вуглецеві нанотрубки мають міцність на розрив, що досягає 200 ГПа, і модулі пружності в порядку 1000 ГПа. Нанокompозити з вуглецевих нанотрубок-полімерів мають переваги сумісності між їхніми складовими. Введення вуглецевих нанотрубок до полімерних матриць змінює електричні, термічні, механічні та морфологічні властивості отриманого нанокompозиту. Додавання наповнювачів на основі вуглецю до полімерів для поліпшення механічних властивостей, зниження ваги та дії теплопровідників не є новою ідеєю. Здатність використовувати механічні сили вуглецевих нанотрубок вже дало початок новим промисловим продуктам. Існує безліч досліджень і літературних оглядів про електропровідні і механічні властивості вуглецевих нанотрубок-полімерних композитів [53]. Вуглецеві нанотрубки є найміцнішими і найжорсткішими матеріалами, ця сила виникає в результаті ковалентних зв'язків sp^2 , утворених між окремими атомами вуглецю. Хоча міцність окремих оболонок вуглецевих нанотрубок надзвичайно висока, слабкий опір зсуву між сусідніми оболонками і трубами призводять до значного зниження ефективної сили. Електронна властивість вуглецевих нанотрубок має сильну функціональну залежність від хімічного допінгу, механічної деформації та атомної структури. Наприклад, зміна цих властивостей може викликати сильні зміни електропровідності. Також вуглецеві нанотрубки володіють корисними властивостями фотолюмінесценції.

Останнім часом було розроблено кілька видів технологій для виробництва вуглецевих нанотрубок у значних кількостях, таких як дуговий розряд, лазерна абляція та хімічне осадження з парової фази. Більшість цих процесів відбувається у вакуумі або з технологічними газами. Популярним є метод хімічного росту осадження з парової фази. Контрольований синтез вуглецевих нанотрубок відкриває захоплюючі можливості використання їх в

нанотехнологіях, хімії поверхні та фотохімії, молекулярних датчиках. Функціоналізація вуглецевих нанотрубок за допомогою ковалентного методу може забезпечити утворення корисних функціональних груп на поверхні вуглецевих нанотрубок. На жаль, ці методи мають два основні недоліки: по-перше, під час реакції функціоналізації на бокових стінках вуглецевих нанотрубок неминуче утворюється велика кількість дефектів, а в екстремальних випадках вуглецеві нанотрубки фрагментуються на більш дрібні частини [54]. Ці пошкоджуючі ефекти можуть призвести до сильної деградації механічних властивостей вуглецевих нанотрубок, а також до руйнування π -електронної системи в вуглецевих нанотрубках. Руйнування π -електронів завдає шкоди транспортним властивостям CNT, оскільки дефектні ділянки розсіюють фонони і електрони, що відповідають за теплові і електричні провідності вуглецевих нанотрубок, відповідно. По-друге, для функціоналізації CNT зазвичай використовують сильні окислювачі або концентровані кислоти, які зазвичай є екологічно несумісними [55]. Недавні експерименти продемонстрували, що мультистінні вуглецеві нанотрубки можуть бути використані для легування функціонального спряженого полімеру, поліаніліну і кон'югованого люмінесцентного полімеру. Електронна структура функціонального спряженого полімеру, а також інші типи провідних полімерів модифікована наявністю CNT [56, 57], що свідчить про сильний зв'язок вуглецевих нанотрубок-полімерів. В іншій системі [58] одностінні вуглецеві нанотрубки впливали на електричні властивості полімеру. Міжфазні характеристики вуглецевих нанотрубок-полімерів безпосередньо впливають на ефективність посилення CNT при поліпшенні механічних, теплових і електричних властивостей нанокompозиту з вуглецевих нанотрубок-полімерів. Оптимальна взаємодія вуглецевих нанотрубок-полімерів є критичним фактором для досягнення повного потенціалу CNT в нанокompозитах. Хоча було повідомлено про широкий спектр характерних параметрів, існують суперечливі звіти, які показують, що вплив вуглецевих нанотрубок на конкретну властивість не спостерігається,

покращує їх або навіть погіршує [59]. Ці суперечливі висновки, можливо, отримані внаслідок відмінностей між характеристиками матеріалу та умовами обробки нанокомпозитів. Крім того, існує ряд інших параметрів, таких як кривизна вуглецевих нанотрубок [60], яка відіграє значну роль у досягненні оптимальної конфігурації нанокомпозитів. Взаємодія вуглецевих нанотрубок-полімерів залежить від характеристик обох складових і від того, як вони взаємодіють один з одним. Вуглецеві нанотрубки-полімерні композити не мають достатньо високої електропровідності для заміни металевих проводки. Однак існує низка застосувань, де вимога електропровідності не є такою суворою. Такими застосуваннями є електромагнітне інтерференційне екранування і електростатичне розсіювання [63–65]. Різницею між ними в величині необхідної електричної провідності; перша вимагає значно більшої електропровідності, ніж остання. Можуть бути зроблені дуже тонкі плівки вуглецевих нанотрубок з високою провідністю і полімери можуть сприяти цьому процесу. Гнучка електроніка, де нанотрубки наносяться на полімерну підкладку, є, мабуть, найбільш поширеним застосуванням вуглецевих нанотрубок як прозорих електродів.

Отже, властивості графена, оксида графена та вуглецевої нанотрубки не тільки добре досліджені, але вони вже широко використовуються в промисловості та науці як складові гібридних наноструктур в складі сенсорів, датчиків, електродів тощо в промисловості та науці.

1.3. Полімери поліпарафенілен та нанокристалічна целюлоза як складові гібридних наноструктур

Іншими цікавими матеріалами для отримання нових властивостей гібридних композитів є полімери. Полісахариди існують у різних природних джерелах, включаючи рослини (целюлоза і ксилан), морські оболонки тварин (хітин і хітозан) і водорості (альгінат і карагенан). Як поновлювані біополімери полісахариди володіють багатьма сприятливими характеристиками, такими як низька токсичність, біосумісність, стабільність, низька вартість і наявність реактивних ділянок для хімічної модифікації.

Наноцелюлозні компоненти можуть бути виділені з вихідних целюлозних джерел різними методами, включаючи кислотний гідроліз та механічну обробку (рис. 1.5). Крім того, наноцелюлозні компоненти можуть бути отримані шляхом бактеріального синтезу. Наноцелюлоза (CNC) не тільки успадковує властивості целюлозних волокон, але й володіє специфічними властивостями нанорозмірних матеріалів, обумовленими високим співвідношенням сторін (до декількох сотень) і великою площею поверхні [66].

Елементарною складовою наноцелюлози в деревині є великококristалічні наноструктури діаметром близько 3 нм і складаються з 5–6 молекулярних ланцюгів, що забезпечують CNC модулем пружності до 150 ГПа, порівнянним з кевларовими волокнами. Лінійні ланцюги целюлози складаються із повторних ангидроглюкозних кілець через *b* 1–4 глюкозидні зв'язки, які забезпечують високий вміст поверхневих гідроксильних груп.

Наноцелюлозу можна класифікувати за трьома категоріями: нанокристалічна целюлоза (CNC), нановолокна целюлози (CNF) та бактеріальна наноцелюлоза (BNC). Розмір, морфологія і міцність сильно залежать від джерела та умов обробки. CNC зазвичай містять висококristалізовані наноструктури, тоді як типи CNF і BNC складаються з великококristалічних блоків хаотичного розташування, що називаються

аморфними областями, які забезпечують їх більшу гнучкість і безперервність [67].

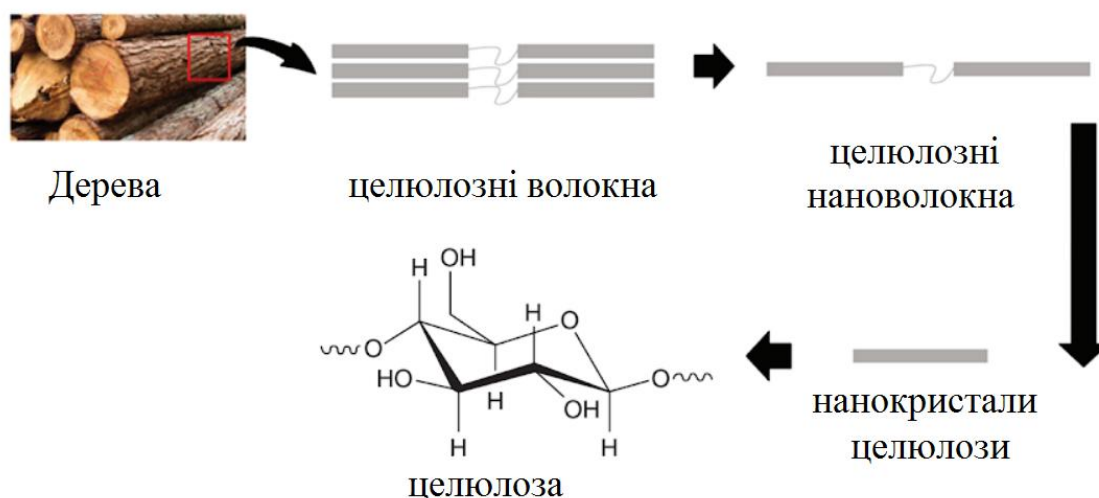


Рис. 1.5. Схематичне зображення приготування нановолокна целюлози і нанокристалів целюлози з використанням ресурсу деревини

Як правило, CNC виробляють з целюлозних волокон шляхом кислотного гідролізу, де більш доступні аморфні ділянки розщеплюються для вивільнення стержневидних кристалічних целюлоз. Коли досягається відповідний рівень гідролізу, кислотну суміш розбавляють, а залишкові кислоти і домішки видаляють повторним центрифугуванням. Фізико-хімічна поведінка CNC сильно залежить від типу кислоти, що використовується при переробці, та від її концентрації, температури гідролізу та часу.

Наноцелюлозу можна обробляти і виготовляти в різних формах зі змінними механічними властивостями, включаючи міцні 1D волокна, 2D оптичний прозорий або райдужний папір, 3D м'які і сильно стисливі аерогелі. Наноцелюлозні папери зазвичай готують шляхом вакуумної фільтрації дисперсії наноцелюлози.

Оптичне пропускання наноцелюлозних паперів сильно залежить від розміру і орієнтації наноцелюлози. Для нановолокна целюлози з випадково

розподіленими наноцелюлозними наноструктурами коефіцієнт пропускання значно збільшується зі зменшенням діаметра нанокристалів. Коли діаметр значно менший за довжину світлової хвилі, нанопапери пропускають 90% світла при 550 нм довжині хвилі завдяки надзвичайно низькому розсіюванню світла [68].

Оптичні пристрої на основі наноцелюлози використовують під час світлового і колориметричного моніторингу біофізичних, хімічних і біологічних змін з раманівською, флуоресцентною і УФ-спектроскопією. Наприклад, поверхнєве раманівське розсіювання (SERS) має можливість неруйнівного і одномолекулярного чутливого виявлення об'єктів з наноструктурами благородних металів як активних підкладок [69]. У порівнянні з традиційними підкладками SERS для склопакетів і пластикових плівок, наноцелюлозні підкладки мають багато переваг, включаючи сильну міжфазну взаємодію з наночастинками, високу питому поверхню і гнучкість. Наприклад, вуглецеві квантові точки, які є малотоксичними, нанорозмірними, люмінесцентними і легко функціоналізуються, можуть бути ковалентно приєднані до нановолокон целюлози за допомогою ковалентного зчеплення. Наприклад, водорозчинні квантові точки ZnSe, модифіковані позитивно зарядженим полімером, додавали на поверхню нанопапери целюлози методом вакуумної фільтрації. Плівки з CNC демонстрували забарвлення структури кольору, що вказує на їх великий потенціал для використання їх в біооптичних пристроях, таких як дисплеї та біосенсиори [70, 71].

Гнучкі електронні пристрої користуються великим попитом для різних застосувань при зондуванні та моніторингу фізичних полів. Хоча наноцелюлозні матеріали не є електропровідними, вони можуть відігравати роль в електронних пристроях або як неактивні (наприклад, підтримуючі підкладки), так і активні компоненти після додавання провідних добавок. Гнучкі підкладки відіграють важливу роль у гнучкій електроніці як основний компонент, який визначає механічні, оптичну та транспортні можливості. У

порівнянні з традиційними гнучкими підкладками для електроніки, включаючи пластикову плівку і звичайний папір, целюлозні нанопапери демонструють унікальні переваги для цих застосувань. Їх відмінні механічні властивості забезпечують стабільність приладів навіть після численних згинань і складання, а високе оптичне пропускання полегшує прозорість гнучких пристроїв. Їх гладка поверхня з низькою шорсткістю і високою температурою деградацією дозволяє виготовляти електронні візерунки з високою роздільною здатністю навіть при високотемпературних умовах.

В останні роки на цих підкладках були інтегровані різні електронні пристрої, включаючи сонячні елементи, транзистори, органічні світлодіоди (OLED), антени та сенсорні екрани. Провідні схеми можуть бути інтегровані на різних підкладках шляхом написання, друку та осадження з парової фази (CVD). Папери целюлози широко використовувалися як підкладки для формування різних провідних компонентів, таких як графен, CNT, наночастинки срібла і електропровідні полімери [72]. Поява прозорих целюлозних нанопаперових матеріалів може полегшити виготовлення гнучких і прозорих струмопровідних ланцюгів з високою роздільною здатністю. Нещодавно були опубліковані нові електронні наклейки на основі CNF і пулуланової двошарової структури. У цьому підході плата на шарі CNF може бути виготовлена на цільових поверхнях із складною топографією, такою як шкіра людини або квіти. Крім того, ці прозорі провідні матеріали можуть бути нанесені на нанопечатки для підготовки високоелектропровідних підкладок для електронної інтеграції. Обробка розчину біонанокомпозитів дозволяє побудувати сонячні елементи на підкладках великої площі. Полімерні сонячні елементи можуть бути виготовлені на оптично прозорих CNC підкладках, які показали гарне світловідбиття і галу ефективність перетворення. Важливим є те, що ці сонячні елементи на підкладці з CNC розпадуться при впливі води при кімнатній температурі. З іншого боку, нанопечатки на основі CNF мають кращу гнучкість, ніж жорсткі папери з CNC. Нещодавно складні сонячні

елементи були виготовлені шляхом інтеграції компонентів органічних клітин на прозорі підкладки з нанопапери. Провідність прозорого нанопапери з CNFs і срібних нанодротів практично не змінювалася після багаторазових складань. Крім того, сонячні батареї, інтегровані на нанопапері, демонстрували ефективність перетворення енергії 3,2%, порівняну з сонячними елементами на основі ІТО. Гнучкі органічні польові транзистори з високою прозорістю, виготовлені на нанопечатках, демонстрували чудове пропускання і гнучкість. Гнучкі CNT були введені на нанопапер як затворний компонент. Гарна сумісність між полімером і нанопапером целюлози дозволяє лише на 10% знизити рухливість при викривленні або згинанні при збереженні при цьому високого оптичного пропускання [73].

Для функціонування в якості активних компонентів електронних пристроїв наноцелюлозні матеріали повинні бути модифіковані для отримання прийнятної електропровідності. Ці модифікації включають в себе поверхневу трансплантацію, зростання *in-situ*, пост-покриття і змішування провідних компонентів, таких як електропровідні полімери, матеріали на основі вуглецю і металеві наночастинки. Наприклад, автори роботи [74] використовували двостадійний (окислювальний і сульфідуючий) спосіб отримання негативно заряджених нановолокон целюлози, в той час як позитивно заряджені нановолокна целюлози готували шляхом прищеплення солі четвертинного аміаку. Ці два типи целюлозних нановолокон вдало інтегрували в новий іонний діодний пристрій на основі біополімерів, де катіони і аніони могли селективно переносити під позитивним і негативним зміщенням за рахунок різних заряджених нановолокон целюлози.

Одним із шляхів розв'язання проблем пошуку і створення матеріалів, які би поєднували високу технологічність з широким набором функціональних можливостей є широке використання гібридних матеріалів на основі композицій синтетичних полімерів з іншими компонентами органічної та мінеральної природи. Яскравим прикладом перспективності такого підходу є відкриття та використання полімерів з власною провідністю

(intrinsically conducting polymers, ICPs) – так званих електропровідних полімерів. Володіючи унікальним комплексом фізичних і хімічних властивостей, ці матеріали широко застосовуються у різноманітних сферах науки та техніки. Серед електропровідних полімерів перспективними є полімери, молекулярна структура яких містить систему спряжених π -зв'язків, що обумовлює делокалізацію електричного заряду вздовж полімерного ланцюга та створює умови для формування в об'ємі полімеру електропровідних ланцюгів [75]. До таких полімерів належать поліацетилен, поліанілін, поліпірол, політіофен, поліпарафенілен (рис. 1.6), поліпарафенілен, вінілен та деякі інші. Електропровідність ICPs має металічний характер, тому їх часто називають синтетичними металами.



Рис. 1.6. Схематичне зображення хімічної формули поліпарафенілену

Сучасні електронні пристрої все частіше розробляються шляхом об'єднання матеріалів з різними електронними властивостями, щоб мати можливість міняти зазор енергетичного діапазону або бар'єри, електричний резистивний або ємнісний опір. Наприклад, сенсорні екрани стають все більш і більш популярними не тільки для мобільних телефонів і комп'ютерів, але і там, де використовуються механічні перемикачі. Для побудови сенсорного екрану необхідний прозорий електрод, зчитувальна електроніка може базуватися на резистивних або ємнісних ефектах. Нині прозорий електрод виготовляють із склопакетів або поліетиленової плівки з вакуумним

напиленням ІТО (оксид індію олова). Однак індій є рідкісним металом, якого не вистачає, його ціна також постійно зростає. Оскільки ІТО є склоподібним крихким матеріалом, найпоширенішим механізмом відмови сенсорних екранів є утворення мікротріщин. Високопровідний матеріал PH1000 (PEDOT: PSS Conductive Polymer) і його готовий до використання склад Clevios™ FE-T використовуються для сенсорних екранів як альтернатива ІТО в технічних плівках [76]. Зміна електропровідних властивостей різних полімерів методами їх фізичної та хімічної модифікації (введення в їх об'єм різних інгредієнтів (наповнювачів, пластифікаторів, стабілізаторів та ін) давно відомо. У широкому діапазоні електропровідних властивостей полімерного матеріалу можливе використання певного типу полімеру. Найвищими провідними властивостями є полімери з системою спряжених зв'язків в ланцюзі самої макромолекули (сьогодні найбільш відомі як поліпірол, поліпарафенілен, політіофен, поліацетилен тощо). Деякі недоліки цих полімерів (досить висока повзучість при малих навантаженнях, низька радіаційна стійкість) можуть бути оптимізовані шляхом створення композиційних матеріалів, серед яких особлива увага приділяється системі з наповнювачами нового типу полімерної матриці (вуглецевих нанотрубок) [77].

Істотний вплив на електродинамічні властивості провідних полімерів надає структура, конформація і упаковка їх ланцюгів. Глобулярна структура полімерів складена з фібрил з типовим діаметром 100 нм які, в свою чергу, складаються з кристалітів. У результаті перекривання орбіталей мономерних циклів утворюється зонна структура полімеру з шириною забороненої зони, яка дорівнює 3.5 еВ (ППФ), 2.2 еВ (ПТ), 3.0 еВ (ПП), резонансна взаємодія енергетично не еквівалентних бензоїдної та хіноїдної форм мономерів служить причиною утворення нелінійного топологічного збудження, полярона зі спіном 1/2, делокалізованого на 4–5 мономерних одиницях полімера. Видатні властивості полі (п-фенілен) (ППП) роблять його потенційно цікавим для різних областей матеріалознавства. Жорсткість

кістяка полімеру, у поєднанні з її сполученням з π -системами, робить його перспективним як електропровідний матеріал, для молекулярних композитів, нелінійної оптики або електролюмінесценції. Для встановлення взаємозв'язків між структурами та властивостями в сполучених полімерах як модельних сполук часто використовували монодисперсні олігомери. Під час певної критичної довжини властивості олігомерів збігаються з високомолекулярним полімером. Це представляє особливий інтерес щодо оптичних і електронних властивостей. Критична довжина, понад якої спектри поглинання та випромінювання ідентичні великому полімеру, визначена як «ефективна довжина кон'югації» матеріалу. На відміну від п-феніленового полімеру, п-феніленові олігомери можна охарактеризувати стандартними методами, такими як NMR або мас-спектрометрія. Проте, відносні відмінності властивостей олігомерів зменшуються зі збільшенням довжини, так що диференціація між двома молекулами, особливо розділення на монодисперсні фракції, не є легкою [78].

Отже, 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. Найкращі провідні властивості спостерігаються у таких полімерах як поліпірол, поліпарафенілен, політіюфен, поліацетилен тощо. Істотний вплив на електродинамічні властивості провідних полімерів надають структура, конформація і упаковка їх ланцюгів.

1.4. Атомні шари ZnO як складові гібридних наноструктур

Також цікавою неорганічною сполукою, яку ми розглянемо, є ZnO. Це дуже важливий і перспективний напівпровідниковий матеріал, який широко використовується в оптичних пристроях, УФ-блокуванні, фотокаталізі, сенсорах тощо. Зростаюча потреба в альтернативних і портативних джерелах енергії мотивувала значні зусилля для розробки нових форм перетворення енергії та пристроїв зберігання. Можливість використання різних форм енергії навколишнього середовища (наприклад, механічних коливань, тепла, потоку води, вітру та діяльності людини) є привабливою особливістю таких пристроїв перетворення енергії. Електроживлення невеликих електронних пристроїв з енергетичними гібридами зробило б їх незалежними від зовнішніх джерел живлення, які, як правило, громіздкі і дорогі [79].

Також, значна увага приділяється використанню п'єзоелектричних матеріалів для перетворення механічних коливань навколишнього середовища. Теплова енергія є іншим потенціальним джерелом енергії, в навколишньому середовищі, яка також може бути перетворена в електричну енергію за допомогою термоелектричних або піроелектричних модулів. Крім того, якщо один пристрій має можливість збирати енергію з різних джерел, таких як механічні та теплові, це може призвести до створення нової та більш ефективної платформи для перетворення енергії. Кілька типів п'єзоелектричних матеріалів, таких як кераміка, полімери і макрофібри, успішно використовуються для перетворення теплової та механічної енергії. У п'єзоелектричних і піроелектричних сенсорах використовувалися електричні керамічні/полімерні композити, які поєднують механічну властивість і пружність полімерів з високими п'єзоелектричними і піроелектричними властивостями кераміки. Серед них оксид цинку (ZnO) є унікальним матеріалом, який має як напівпровідникові, так і п'єзоелектричні властивості, також він має додаткову перевагу низьких витрат. В останні роки зростає інтерес до комбінації ZnO і целюлозних матеріалів для різних

застосувань. Наприклад, композитні волокна ZnO-целюлози можуть бути виготовлені за допомогою простої суміші з використанням високоенергетичного змішувача під високим тиском для УФ-зондування. Композитні волокна також готували шляхом модифікації волокон целюлози з модифікованим сахаридом ZnO для іммобілізації антитіл. Вона мала два етапи, на яких ZnO спочатку синтезували в присутності інших сахаридів для стабілізації росту неорганічних наночастинок. Гідротермальний синтез ZnO був найпоширенішим методом, за допомогою якого волокна целюлози, бавовняні тканини або фільтрувальні папери були занурені в розчин попередника для росту ZnO на матриці. Реакція зазвичай потребує високої температури або ультразвуку і кілька годин, щоб забезпечити повне перетворення солей цинку в ZnO [80].

Оксид цинку (ZnO), який належить до класу матеріалів напівпровідника АІІВІ, має стабільну структуру вюртциту в стандартних умовах і є ключовим технологічним матеріалом. Його нецентросиметрична кристалографічна фаза вюрциту має гарні п'єзоелектричні та піроелектричні властивості. З цих причин ZnO часто використовується у виробництві пристроїв, таких як механічні приводи та п'єзоелектричні датчики. Крім того, ZnO є напівпровідником n-типу з широкою смугою (3,37 eV) і має високу енергію зв'язування екситону (60 meV), що робить його привабливим матеріалом для короткохвильових оптоелектронних застосувань і ультрафіолетової (УФ) люмінесценції при кімнатній температурі. ZnO прозорий для видимого світла. Невидимі тонкоплівкові транзистори (TFT), що використовують ZnO як активний канал, досягли набагато більш високих значень мобільності, ніж звичайні TFT. ZnO може також утворювати різноманітну сім'ю наноструктур, таких як нанотрубки, нанопроводи, наностержі, тетраподи і нанолоти [81].

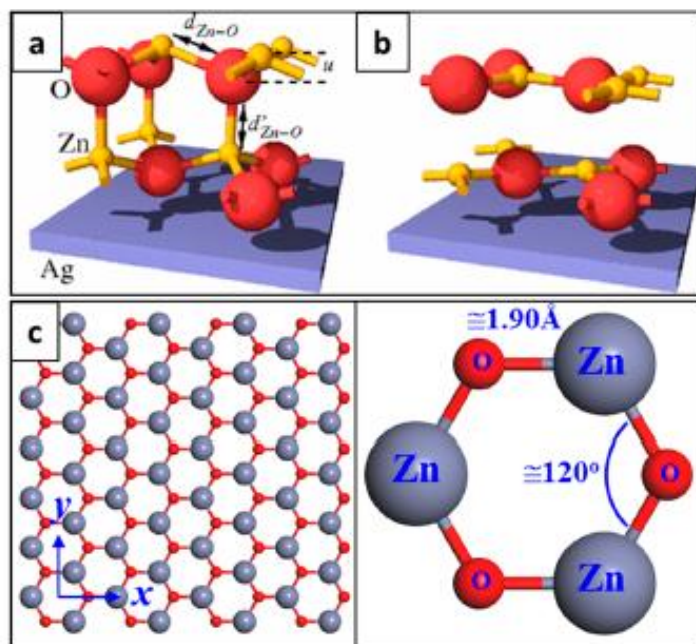


Рис. 1.7. Схематичне зображення структури решітки графеноподібного ZnO. (a) – двошарова структура вюрциту ZnO; (b) – шари графеноподібної структури ZnO (перетворенної зі структури вюрциту); (c) – геометрія графеноподібного оксиду цинку (g-ZnO) примітивної комірки [82]

Після того, як графен з його надзвичайними властивостями був успішно ізолюваний, дослідження двовимірних (2D) матеріалів стало швидко зростаючою і важливою областю нанонауки та нанотехнологій. Зі зменшенням товщини 2D матеріалів отримували унікальні електричні, механічні, хімічні та оптичні властивості. Ці зміни властивостей, як правило, приписуються ефектам поверхневого та квантового обмеження. Недавні дослідження показали, що коли ZnO достатньо тонкий (порядку декількох атомів товщиною), його структура вюрциту може перетворитися на 2D стабільну монослойну структуру сот, подібну до графена. Встановлено, що структура графеноподібного оксиду цинку (g-ZnO) хімічно стабільна за теоретичними розрахунками та експериментами. За розрахунками [82], тонкі плівки ZnO, які мають товщину менше 18 шарів, перетворюються з фази вюрциту в графітоподібну фазу. Однак автори експериментально

спостерігали, що перетворення в g-ZnO відбувається, коли плівка ZnO має лише три або чотири атомних шарів. Як розрахунки, так і експерименти вказують на те, що g-ZnO є хімічно стабільним. Аніони кисню та катіони Zn можуть утворювати тригонально-плоску координацію замість об'ємної тетраедричної конфігурації у структурі вюрцитів. g-ZnO має близьку планарну структуру сот, яка має гексагональну комірку (P63mc) і параметри решітки $a=3.303 \text{ \AA}$ (що на 1.6% більше в порівнянні з фазою вюрциту) з довжиною зв'язку між Zn і O $d=1,92 \text{ \AA}$. Однак значення, розраховані дослідниками [83] та [84] з використанням ізольованих кластерів коливалися в межах $1,817 - 1,930 \text{ \AA}$, тоді як автори [85] отримали значення $1,852 \text{ \AA}$ для одного шару g-ZnO, використовуючи підходи DFT. Встановлено, що різниця висот між атомом Zn і O, в межах даного шару $= 0,12 \text{ \AA}$. Оскільки sp^2 -зв'язок у тригонально-плоскій координації сильніше, ніж тетраедрично координований sp^3 -зв'язок у фазі вюрциту, довжина зв'язків Zn-O, знайдена в сотовій структурі g-ZnO, коротша, ніж в об'ємному вюрциті. Крім того, з експериментального спостереження довжина зв'язку Zn-O між різними шарами в g-ZnO більша (до $2,20 \pm 0,10 \text{ \AA}$), ніж у фазі вюрциту (близько 11%) [86], що узгоджується з теоретичними прогнозами. Більш того, оскільки радіус атома Zn більший, ніж у B, C, N і O атомів, структурні параметри g-ZnO значно більші в порівнянні з графеновими та h-BN структурами сот. Різниця в густині заряду в решітці g-ZnO була розрахована авторами [83]. Контурні ділянки сумарного заряду вказують на те, що велика густина заряду знаходиться навколо атомів кисню (O). Різна просторова густина заряду вказує на перенесення заряду з атомів цинку (Zn) на атоми кисню (O); іншими словами, зв'язок Zn-O має іонний характер. Перенесення заряду з катіону (Zn) в аніон (O), $q \rightarrow q$ в моношарі g-ZnO дещо зменшується порівняно з об'ємною структурою h-ZnO (3D гексагональний ZnO). Коли невелика частина атомів вводиться в чистий напівпровідниковий матеріал, вона може різко змінювати його електричні властивості. Цей процес називається допінгом. Добре відомо, що властивості 2D-матеріалів, таких як графен,

силіцин і гексагональний нітрид бору, можуть бути легко модифіковані шляхом легування. З моменту відкриття g-ZnO були проведені різноманітні дослідження, присвячені його модифікації структури для зміни його електричних властивостей [87].

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.

Висновки до розділу 1

1. Традиційні матеріали мають обмеження за своїми властивостями, тому в матеріалознавстві спостерігається рух у бік створення "гібридів" – матеріалів, що складаються з декількох, часто абсолютно різнорідних компонентів, які дають комбінацію потрібних властивості в новому створеному матеріалі. 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 цілий спектр додаткових властивостей.

2. Гібридні матеріали – це матеріали, отримані за рахунок взаємодії хімічно різних складових (компонентів), найчастіше органічних і неорганічних, які формують певну, просторову структуру, що відрізняється від структур вихідних реагентів.

3. Складові гібридних наноструктур такі, як графен, нанокристалічна целюлоза, поліпарафенілен та графеноподібний ZnO, дають нові можливості для створення багатофункціональних новітніх пристроїв з насамперед заданими електронними властивостями.

РОЗДІЛ 2. ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСНОВНОГО СТАНУ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР ІЗ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ

2.1. Алгоритм визначення електронної густини гібридних наноструктур

Основні стани електронно-ядерної системи визначалися за допомогою самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема. Електронні змінні визначалися при фіксованих атомних остовах. Згідно його роботи [88, 89], електронна густина записувалась у термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.1)$$

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

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{r}) + U[\{\rho(\vec{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_v\}] \quad (2.2)$$

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

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2.2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводила до одночастинкових рівнянь Кона-Шема [89]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial \rho(\vec{r})} \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

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 описує взаємодію валентних електронів з остовом, – малий, а відповідна псевдо-хвильова функція – гладка.

Псевдопотенціал повинен правильно представляти далекодуючу природу остова та давати змогу отримати рішення у вигляді псевдохвильових функцій, які співпадають з повною хвильовою функцією за межами радіуса іонного остова r_c . Крім того, бажано, щоб псевдопотенціал був переносним, це означає, що один і той же псевдопотенціал може бути використаний при розрахунках в різних хімічних оточеннях і давати результати обчислення з порівнянною точністю. Так, Бачелет, Хаманн і Шльотер запропонували аналітичний псевдо потенціал, який задовольняє вищезначеним умовам. Цей псевдопотенціал із перших принципів використовувався нами [90, 91].

Повний кристалічний потенціал будувався як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядрами + остовними електронами), розташованими на позиціях $\vec{R}_s$, які періодично повторювалися для кристалів:

$$V_{\text{крист}}(\vec{r}) \rightarrow V_{PS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_S \hat{V}_S^{PS}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_s) \quad (2.4)$$

Для неперіодичних систем, таких як кристал із дефектом, тонка плівка або кластер, проблема відсутності періодичності обходилася методом суперрешітки [92–94], в якому створюється суперкомірка, що транслюється у просторі. Уявимо, суперкомірку, що містить точковий кристалічний дефект у своєму атомному базисі. Необхідно включити достатньо об'ємного твердого тіла у суперкомірку, щоб запобігти дефектам сусідніх комірок помітно взаємодіяти один з одним. Незалежність дефектів у сусідніх елементарних комірках може бути перевірена шляхом збільшення обсягу суперкомірки, доки обчислена енергія не почне збігатися. Тоді можна вважати, що дефекти у сусідніх одиничних комірках більше не взаємодіють.

При моделюванні неперіодичних систем, таких як тонка плівка чи кластер, ізоляція трансльованих об'єктів один від одного забезпечувалася вакуумним проміжком між ними.

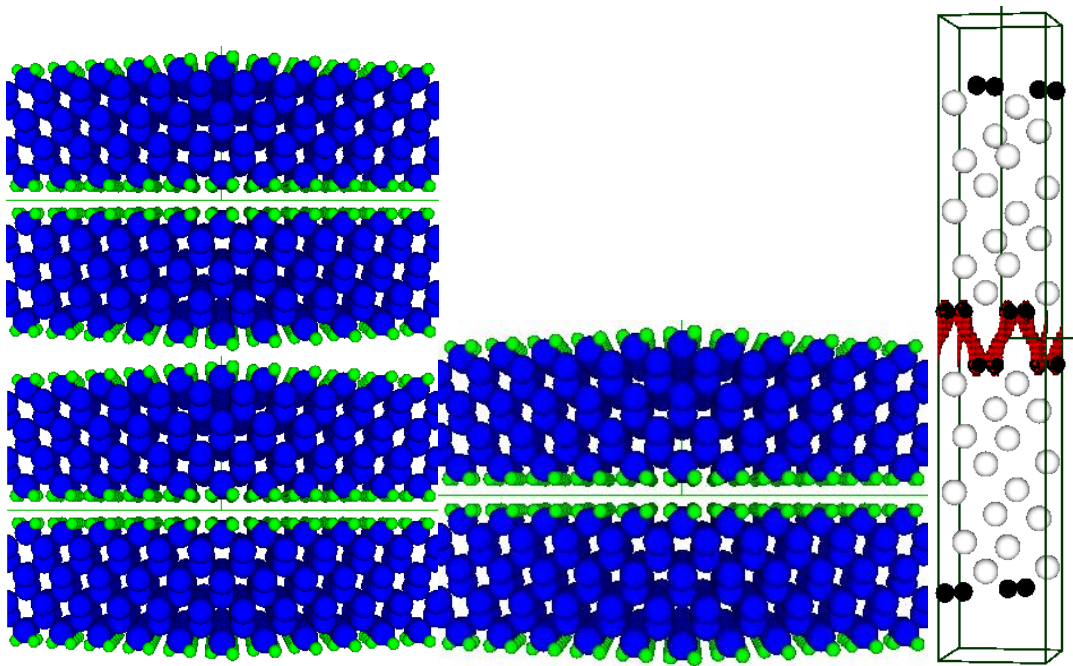


Рис. 2.1 Включення вакуумного прошарку в атомний базис суперкомірки, такого розміру, щоб уникнути взаємодій між атомними базисами, що транслюються

Періодичність кристалічної (або штучної) решітки створювала періодичний потенціал і таким чином накладала таку ж періодичність на електронну густину (мається на увазі теорема Блоха). Потенціал Кона-Шема періодичної системи проявляв ту саму періодичність, що й решітка, а орбіталі Кона-Шема були записані в формі Блоха:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_i(\vec{r}, \vec{k}) \quad (2.5)$$

де $\vec{k}$ є вектором із першої зони Бриллюена (ЗБ). Індекс i перебігає усі можливі електронні стани. Функція $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ мала періодичність просторової решітки і була розкладена в ряд за плоскими хвилями. Це обґрунтовує використання плоских хвиль як загальної бази, обраної нами, для розкладання періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворювали повний та ортонормований набір функцій, то використання їх для розкладення одночастинкових орбіталей мав вигляд:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}), \quad (2.6)$$

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

Рівняння (2.3) після Фур'є-перетворення мав такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0, \quad (2.7)$$

де V_{KS} – потенціал Кона-Шема:

$$V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_H(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) \quad (2.8)$$

V_{xc} є обмінно-кореляційним потенціалом [91]:

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc} - r_s / 3 \frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s}, \quad (2.9)$$

де $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$ для неполяризованого електронного газу:

$$\varepsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s};$$

$$\varepsilon_c = \begin{cases} -\frac{0,1432}{1 + 1,0529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s}, & \text{для } r_s \geq 1; \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020 \ln r_s, & \text{для } r_s < 1. \end{cases}$$

Тут r_s – радіус сфери, що припадає на 1 електрон $\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} r_s^3$.

Потенціал Хартрі можна отримати використавши формулу Пуассона:

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{G})}{G^2} \quad (2.10)$$

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взаємодії, комплексні. Використання атомних базисів, що містять операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, призводить до того, що Фур'є-компоненти при

розкладі всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі ФЕГ є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого розв'язку рівнянь (2.7), яке повинно виконуватися в усіх точках неприводимої частини ЗБ:

$$\rho(\vec{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\vec{k}} \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}' + \alpha \vec{G}) b_j(\vec{k} + \vec{G}'). \quad (2.11)$$

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

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок, можна з прийнятною точністю замінити сумування за кінцевим числом спеціальних точок до однієї точки в ЗБ. Можна обмежитися лише Γ -точкою в ЗБ, особливо це стосується штучних періодичних систем з великою суперкомірною. Останнє можна проілюструвати наступним. Відомо, що об'єм комірки Вігнера-Зейтца в оберненому просторі (об'єм першої ЗБ) та об'єм комірки Вігнера-Зейтца в просторі кристалу пов'язані формулою

$$\Omega_{\text{ЗБ}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{\text{комірки}}}. \text{ Якщо об'єм комірки Вігнера-Зейтца кристалу великий, що}$$

часто має місце при використанні методу суперрешітки, то об'єм ЗБ – малий, тобто, стягується у точку [95–98].

2.2. Вирази для розрахунку електронного спектра та повної енергії із електронної густини основного стану гібридних наноструктур

Розподіл електронів по енергіях отримувався 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 (2.7) 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 мала вигляд [92]:

$$\begin{aligned}
 E_{tot}/\Omega = & \sum_{\vec{k}, \vec{G}, i} \left| \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \right|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}}' \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{\vec{G}^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \\
 & + \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', i, l, s} S_s(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{ls}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') + \\
 & + \sum_{\vec{G}, s}' S_s(\vec{G}) V_s^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald},
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

де $\vec{k}$ має значення із першої ЗБ, $\vec{G}$ – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – хвильова функція, i – позначає зайняті стани для певного $\vec{k}$, $\rho(\vec{G})$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, s нумерує атоми в елементарній комірці, $S_s(\vec{G})$ є структурним фактором, V_s^L є локальний (l -незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, ΔV_{ls}^{NL} є нелокальна (l -залежна) добавка до V_s^L , Z_s – заряд іона, γ_{Ewald} це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Після нульової ітерації самоузгодженого розв'язку рівняння Кона-Шема (7) потенціальна частина оператора Кона-Шема містила тільки

оператор псевдопотенціала, що екранований діелектричною функцією

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

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

$$q_\alpha = Z_\alpha - \int_{V_\alpha} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.13)$$

Алгоритм розрахунку з використанням теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу авторським програмним кодом показано на рис. 2.2.

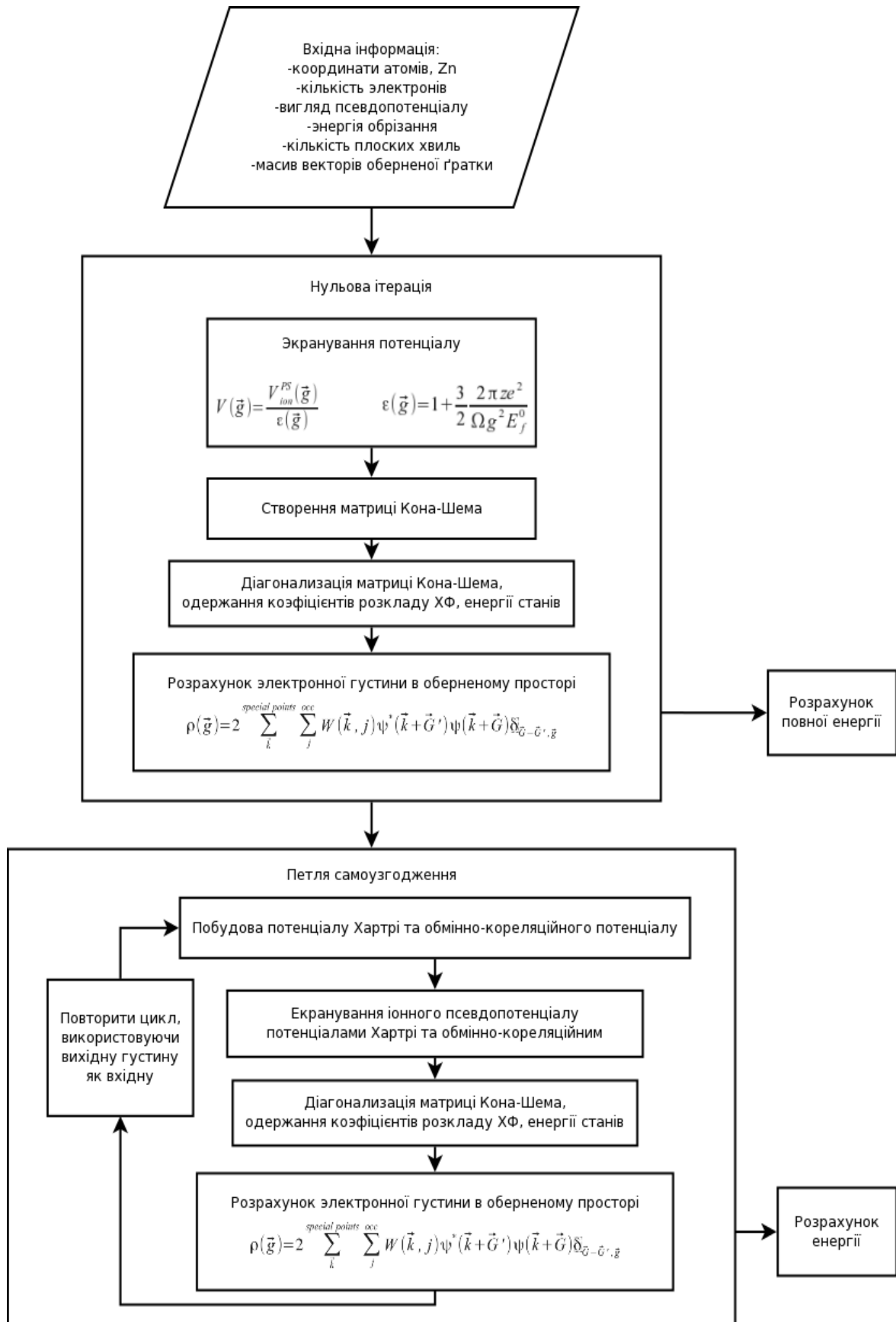


Рис. 2.2. Алгоритм розрахунку з використанням теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу

2.3.1 Оцінка достовірності обчислень електронно-структурних характеристик гібридних наноструктур авторським програмним засобом

Точність комп'ютерних розрахунків визначається обраними методами та наближеннями, що застосовані у обчислювальному алгоритмі. У програмному комплексі, що використаний нами, застосовані формалізми з перших принципів (ФЕГ, псевдопотенціал із перших принципів, Фур'є-перетворення у періодичних системах, теорема Хелмана-Фейнмана, інтегрування по ЗБ, обмінно-кореляційний потенціал, тощо), які не передбачають оцінки похибки за умови їх коректного використання. Похибки обчислення за алгоритмом неминуче виникають і пов'язуються із чисельним інтегруванням, диференціюванням, обмеженням нескінченних сум при обчисленнях обмінно-кореляційних потенціалів, інтегруванні по скінченному числу точок у ЗБ, обмеженні ітерацій самоузгодження, обчисленні Фур'є-виразів фізичних величин тощо. Так, інтегрування по ЗБ замінювалося розрахунком в одній точці ЗБ – Γ -точці, що обґрунтовано у пункті 2.1. Ітерації самоузгодження припинялися за умови співпадіння результатів обчислення поточної ітерації та попередньої з наперед обраною точністю, їх кількість змінювалася залежно від розраховуваного об'єкта, але, зазвичай, наші результати збігалися через 3–5 ітерацій. Обрізання кількості плоских хвиль у розкладі хвильової функції відбувалося шляхом пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (просторового розподілу електронної густини, величини проміжку у енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом та першим збудженим) із загальних уявлень про модельовану наноструктуру або у порівнянні їх із результатами отриманими іншими авторами; часто число плоских хвиль обиралось близько 20–25 хвиль на атом у базисі.

Збільшення кількості доданків у Фур'є-розкладі хвильової функції, електронної густини, тощо, ітерацій самоузгодження, кількості спеціальних точок із ЗБ швидко збільшує машинний час. Тому параметри розрахунку

обиралися оптимальні.

2.3.2. Порівняльний аналіз даних, отриманих за допомогою комплексу авторських програм, та даних, отриманих в межах інших теоретичних та експериментальних досліджень для нанокристалічної целюлози

Волокно нанокристалічної целюлози – це основний полімер, з якого складаються природні волокна рослинного походження, що відноситься до класу полісахаридів. Елементарні ланки целюлози ($C_6H_{10}O_5$) за допомогою глюкозитного зв'язку ($-O-$) з'єднуються в лінійні циклоцепні макромолекули. Целюлоза являє собою порівняно жорстко цепний полімер і завдяки дії міжмолекулярних сил (водневих зв'язків і сил ван-дер-Ваальса) утворює досить високоорієнтовану структуру. Ступінь кристалічності целюлози бавовняних волокон складає 70%, а елементарних лляних 80–85%. Макромолекули целюлози групуються в мікрофібрили торочкуватого типу. Характерна особливість целюлози – наявність у кожній елементарній її ланці трьох гідроксильних груп, що визначає її фізико-хімічні властивості.

Для моделювання в розрахунках окремого волокна целюлози, що складалося з трьох елементарних ланок, нами було розроблено атомний базис, що містив 18 атомів С, 11 атомів О та 32 атома Н із 200 валентними електронами, та такими параметрами примітивної суперкомірки, щоб уникнути взаємодії між волокнами при трансляції комірок. Кількість плоских хвиль у розкладі загальної псевдохвильової функції у розрахунку на один атом базису відповідала 28. Отримана у такому розрахунку густина валентних електронів представлена на рис. 2.3 (а, б, в). Для порівняння на рис. 2.3. (г) приведений розподіл валентних електронів між атомами нанокристалічної целюлози, що обчислювався в роботі [99] програмою Gaussian09 з підготовкою ілюстрації за допомогою програми AIMStudio. Просторові розподіли валентних електронів, що порівнюються, схожі за

основними рисами. Помічена відмінність електронного розподілу на периферійних областях фрагментів целюлози в наших розрахунках після самоузгодження у порівнянні з розподілом на волокнах целюлози у розрахунках [99], що, очевидно, зв'язана із переносом електронної густини із периферій вглиб фрагментів волокон целюлози.

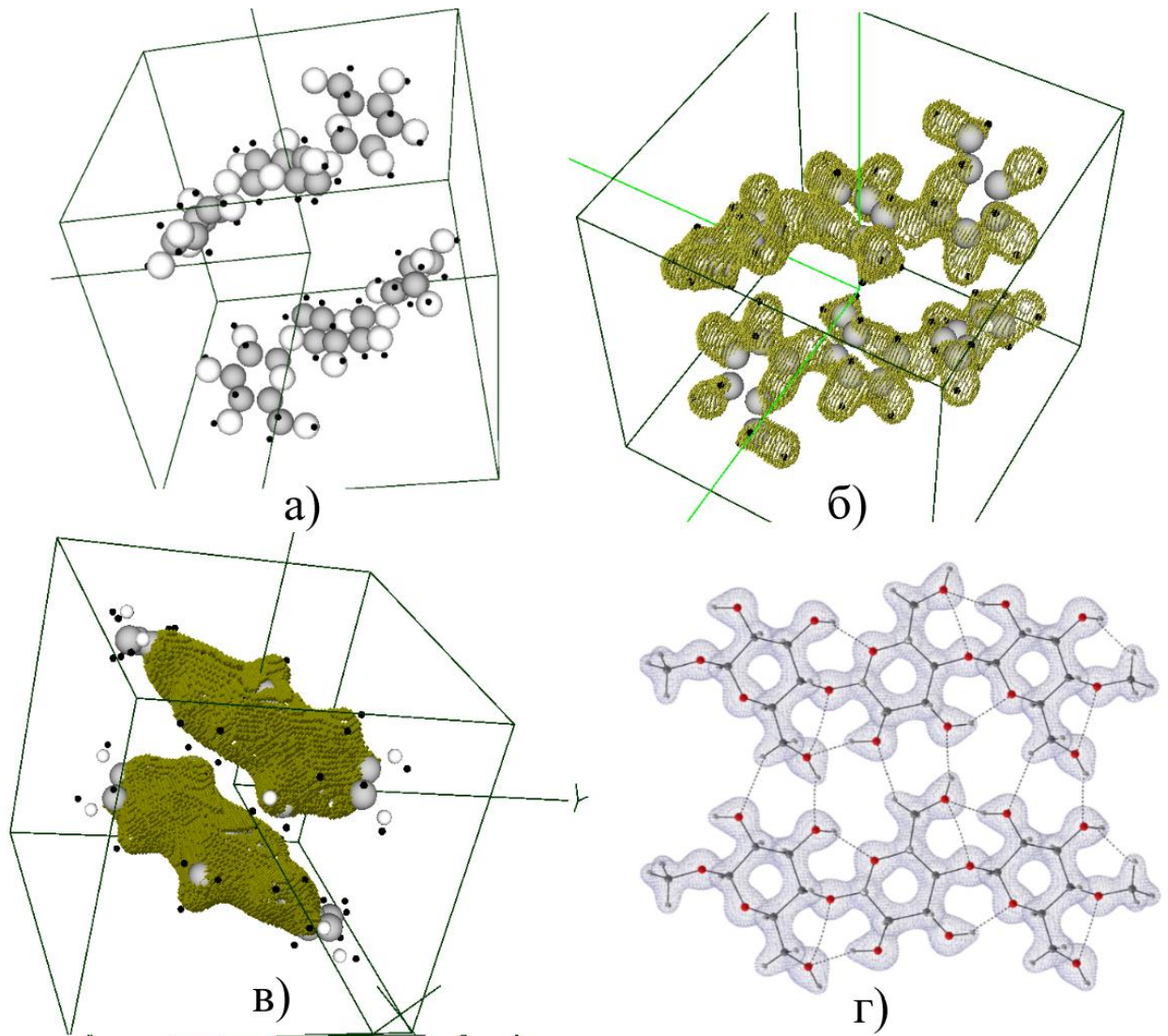


Рис. 2.3. Одинична комірка штучної суперрешітки з атомним базисом, що моделює два інверсно розташованих фрагменти волокна нанокристалічної целюлози (а); просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,3–0,2 від максимального в межах комірки, що отриманий в даному розрахунку без самоузгодження (б); просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначення 0,3–0,2 від максимального в межах комірки, що отриманий в даному розрахунку із самоузгодженням за три ітерації (в); просторовий розподіл густини

валентних електронів для диметилу целотриозид: темно-зелені ізоповерхні для рівнів 0,22 е/а.од. і світло-зелені ізоповерхні для рівнів 0,020 е/а.од [99] (г)

Що стосується електричних зарядів на остовах атомів волокон целюлози, то їх величини, що оцінені в межах нашого розрахунку, порівнювалися з величинами зарядів, отриманими в роботі [100], в якій використовувалася програма CGA-PW91. Параметри у розрахунках авторів [100]: розміри примітивної комірки суперрешітки були $a = 8.10 \text{ \AA}$, $b = 9.03 \text{ \AA}$, $c = 10.31 \text{ \AA}$, атомний базис, наведений на рис. 2.4, енергія обрізання 340.0 eV, інтегрування по зоні Бриллюена замінювалося додаванням по двом спеціальним точкам.

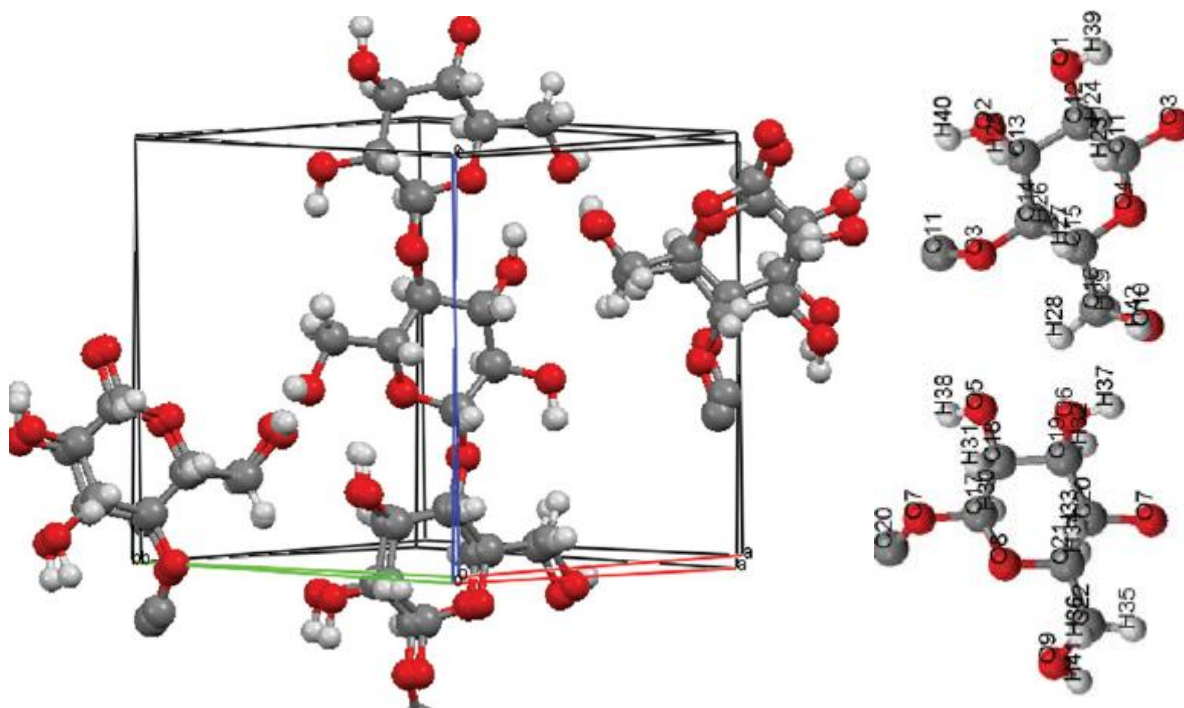


Рис. 2.4. Одинична комірка штучної суперрешітки з атомним базисом (нумерація атомів в базисі наведена справа), що моделює фрагменти волокон нанокристалічної целюлози [100]

В таблиці 2.1 подані електричні заряди на остовах атомів волокон

целюлози, отримані в межах даного розрахунку та розрахунку авторів [100]. У зв'язку з різною організацією атомних базисів, що під'єднувалися до вузлів примітивної комірки даного та розрахунку авторів [100] (розмір даного атомного базису був більшим), то не для всіх атомів нашого базису в рядках табл. 2.1 приводяться порівняльні значення зарядів, отриманих в роботі [100]. Для оцінки електричного заряду за формулою (2.13) потрібно було визначитися з радіусом сфери, в якій розраховувався заряд в сферичному околі атома α об'ємом V_α . Щодо нашого розрахунку, то цей радіус залежав від сорту атома, був не більший ковалентного радіуса відповідного атома та дорівнював для вуглецю 0,73 Å, водню 0,37 Å та кисню 1,2 Å. Що стосується розрахунків авторів [100], то відомості про розмір області, в якій розраховувався заряд в тексті статті така інформація не наводилася, що ускладнювало порівняльний аналіз.

Таблиця 2.1.

Значення електричних зарядів на остовах атомів волокон целюлози, отриманих в межах даного розрахунку (без самоузгодження) та розрахунку авторів [100]. Нумерація атомів відповідає нумерації в атомному базисі розрахунків авторів [100]

Номер атома (Сорт)	Заряд, е/ат.од. Даний розрахунок	Заряд, е/ат.од. Розрахунок авторів [100]	Номер атома (Сорт)	Заряд, е/ат.од. Даний розрахунок	Заряд, е/ат.од. Розрахунок авторів [100]
1 (O)	-1,219	-0,555	34 (H)	0,720	0,114
2 (O)	0,443	-0,561	35 (H)	0,755	0,120
3 (O)	0,940	-0,535	36 (H)	0,783	0,130
4 (O)	-0,436	-0,531	37 (H)	0,744	0,367
5 (O)	-1,807	-0,589	38 (H)	0,747	0,341

6 (O)	-1,544	-0,579	39 (H)	0,747	0,328
7 (O)	-0,183	-0,535	40 (H)	0,739	0,343
8 (O)	0,847	-0,527	41 (H)	0,733	0,371
9 (O)	0,734	-0,609	42 (H)	0,749	0,348
10 (O)	-1,624	-0,577	43 (O)	-1,508	-
11 (C)	1,5253	0,384	44 (O)	-1,624	-
12 (C)	1,4787	0,142	45 (O)	-0,056	-
13 (C)	1,5058	0,141	46 (O)	-0,429	-
14 (C)	1,40711	0,159	47 (O)	0,984	-
15 (C)	1,4675	0,094	48 (C)	1,4093	-
16 (C)	1,4399	0,045	49 (C)	1,429	-
17 (C)	1,426	0,388	50 (C)	1,5526	-
18 (C)	1,533	0,132	51 (C)	1,4875	-
19 (C)	1,478	0,151	52 (C)	1,3918	-
20 (C)	1,572	0,162	53 (C)	1,4064	-
21 (C)	1,4366	0,101	54 (H)	0,747	-
22 (C)	1,5307	0,036	55 (H)	0,703	-
23 (H)	0,738	0,101	56 (H)	0,707	-
24 (H)	0,711	0,125	57 (H)	0,733	-
25 (H)	0,731	0,088	58 (H)	0,736	-
26 (H)	0,741	0,102	59 (H)	0,736	-
27 (H)	0,745	0,109	60 (H)	0,725	-
28 (H)	0,771	0,115	61 (H)	0,747	-
29 (H)	0,718	0,105	62 (H)	0,774	-
30 (H)	0,705	0,105	63 (H)	0,735	-
31 (H)	0,755	0,129	64 (H)	0,728	-
32 (H)	0,726	0,111	65 (H)	0,762	-
33 (H)	0,736	0,101	66 (H)	0,738	-

У роботі авторів [100] заряди на атомах кисню ефіру O3, O4, O7 і O8 є дещо менш негативними, ніж на атомах кисню гідроксили; гідроксильні атоми водню є більш позитивними, ніж ті, які приєднані до вуглецю; всі атоми вуглецю несуть невеликий позитивний заряд. У наших розрахунках спостерігався схожий характер розподілу зарядів між атомах. Так, розраховані нами значення зарядів на остовах атомів вуглецю мали також позитивний знак, щодо величини модуля зарядів, то в наших розрахунках вони були дещо більші (внаслідок різних сферичних околів, в яких обчислювався заряд). Щодо зарядів на остовах атомів кисню ефіру O3, O4, O7 і O8, то як і вказано в роботі [100], вони мали менш негативний заряд, у порівнянні із зарядами на остовах атомів кисню гідроксили. Заряди на остовах атомів водню були позитивними.

Щодо величини забороненої зони кристалічної наноцелюлози, то розраховане нами самоузгоджене значення ширини забороненої зони ізольованого фрагмента наноцелюлозного волокна ($E_g=6.8$ eV) достатньо добре узгоджувалося з експериментальним значенням ($E_g\approx 4.5$ eV) для наноцелюлозної плівки та розрахованим з перших принципів ($E_g=5.3$ eV), що наведено в [101].

Висновки до розділу 2

1. Наведено алгоритм визначення основних станів електронної системи гібридних структур за допомогою самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема, що застосований у дисертаційному дослідженні. Пояснено ідею суперрешіткового підходу, що обґрунтовує перехід обчислень у простір Фур'є, наведено вирази для розрахунку енергетичного спектру валентних електронів, повної енергії системи, величини зарядів на остовах атомів.

2. Зроблено оцінку достовірності обчислень авторським програмним засобом шляхом виконання контрольних розрахунків розподілу електронної густини та зарядів на іонних остовах атомів волокна наноцелюлози.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

3.1. Спектральні та бар'єрні властивості гібридної наноструктури, яка складається з волокон поліпарафенілену, плівок Si та вуглецевих нанотрубок

Зміну електропровідних властивостей гібридних наноструктур можна здійснювати за допомогою вибору типу полімеру, котрий може бути їх складовою частиною. З найвищими провідними властивостями є полімери з полієнною системою сполучних зв'язків у ланцюзі макромолекули (на сьогодні це найвідоміші – поліпіррол, поліпарафенілен, політіофен, поліацетилен тощо) [102]. У роботі [103] аналізували деякі недоліки цих полімерів, які могли бути оптимізовані шляхом створення композиційних матеріалів, складовими яких були б вуглецеві нанотрубки. Слід зазначити, що вуглецеві нанотрубки характеризуються неперевершеним співвідношенням між довжиною, радіусом та унікальними механічними, електричними та тепловими властивостями. У випадку досягнення однорідного розподілу нанотрубок у полімерній матриці, можна отримати значне покращення електричної провідності нанокомпозитів. Наприклад, в роботі [104] досліджували новий метод осадження багатостінних вуглецевих нанотрубок (MWCNT) на волокна полі (п-фенілен терефталаміда) (PPTA) для посилення міжфазної адгезії з гумовою матрицею, та механізм реакції, який забезпечував ковалентний зв'язок між MWCNT і PPTA. Наші дослідження фокусувалися на органічних полімерах, спряжених з вуглецевими нанотрубками, які заповнюють простір між плівками кремнію. Ми вивчали спектральні та бар'єрні властивості цих гібридних композитів залежно від відстані між ланцюгами полімеру та вуглецевими нанотрубками, кількості ланок у ланцюгах полімеру та типу легування плівок Si. В якості полімеру ми використовували полі (пара-фенілен) (PPP). Він визначається як

високоєфективний матеріал через його термічну та хімічну стабільність, його електричні та оптоелектричні властивості [105]. PPP являє собою ароматичний полімер, що складається з безпосередньо пов'язаних повторюваних фенільних одиниць (бензольних кілець) в якості основного ланцюга, хімічна формула якого $(C_6H_4)_n$. PPP має делокалізовану π -електронну систему вздовж вуглецевого кістяка, що призводить до взаємодії між ланцюгами полімеру. Відомо, що PPP стає нерозчинним, неплавким і нерозв'язним при більш ніж шести повторюваних ланках через його значну здатність до кристалізації [106].

Для розширення інформації щодо електронних властивостей гібридних структур, котрі склалися з волокон поліпарафенілену (PPP) і вуглецевих нанотрубок (CNT), що затиснуті тонкими плівками кремнію (Si), товщиною у 2 або 4 атомні площини були виконані розрахунки за алгоритмом, що описаний у розділі 2. Оскільки алгоритм розрахунку передбачав трансляційну симетрію в досліджуваній атомній системі, спочатку була створена штучна суперрешітка ромбічного типу, примітивна комірка якої представляє собою прямокутний паралелепіпед. У зв'язку з цим, для зручності розрахунків кристалографічні осі $\vec{a}$, $\vec{b}$ та $\vec{c}$ спряжувалися з осями Декартової системи координат X, Y, Z. Об'єктом дослідження визначалися параметри суперрешітки і атомного базису. У площині XY, перпендикулярній поверхні плівок кремнію, розмір примітивної комірки був обраний таким чином, щоб трансляційно повторювані плівки не впливали одна на одну, тоді як в площині XY плівки кремнію були нескінченні. PPP моделювали шляхом об'єднання двох бензольних кілець, кремнієві плівки склалися з двох або чотирьох атомних площин. Отже, гібридні композити моделювалися в періодичній суперрешітці з визначеним розміром, щоб скласти нескінченну пару кремнієвих плівок з наповнюванням PPP та вуглецевими нанотрубками (Carbon NanoTube CNT) (рис.3.1).

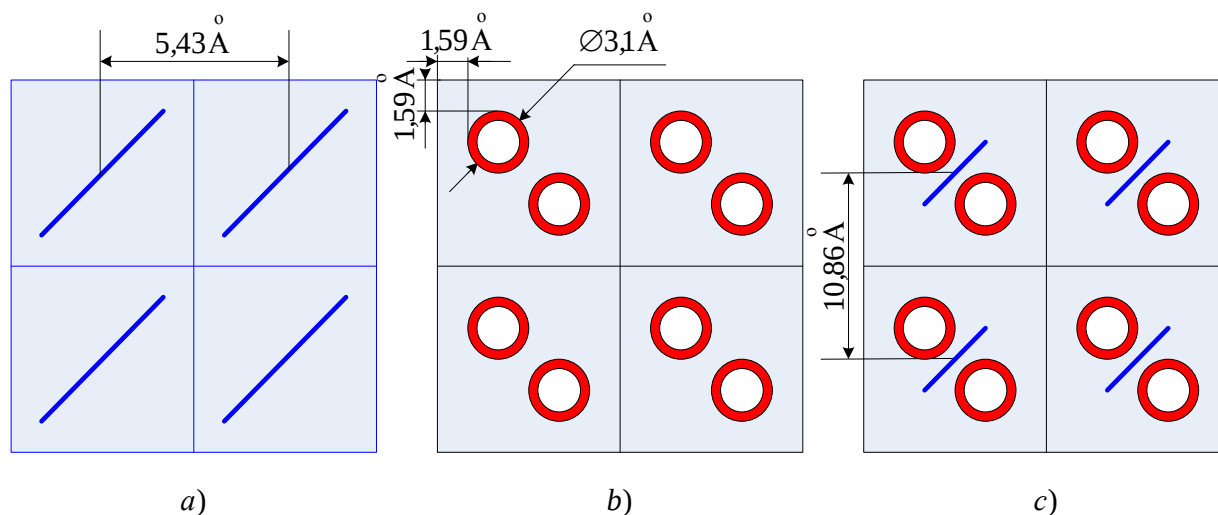


Рис 3.1. Вид на площину XY чотирьох примітивних комірок ромбічного типу з розміщеними в ній обмежених або нескінченних волокон PPP (C_6H_4)_n (a); обмежених або нескінченних CNT (б); одночасне розміщення CNT і PPP (c)

Для обчислення були розроблені такі атомні системи:

Система 1: нескінченний PPP (умовне позначення infPPP) є системою нескінченних ниток. Розміри примітивної комірки були $a=b=5,43$ Å, 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 С і 8 атомів Н, тобто двох ланок (C_6H_4).

Система 2 (обмежений PPP – fPPP) є системою обмежених волокон поліпарафенілена (PPP) довжиною 8,67 Å. Примітивна комірка з розмірами $a=b=5,43$ Å, 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 паралельно осі Z , складався з 12 атомів С і 8 - Н.

Система 3 (обмежені вуглецеві нанотрубки – fCNT) – система нанотрубок (CNT) (4,0) обмеженої довжини з діаметром 3,1 Å і довжиною

8,46 Å. Їх розміщення моделювалося у примітивній комірці з орієнтацією паралельною осі Z. Атомний базис для цієї системи складався з 64 атомів C. Сторони примітивної комірки мали значення $a=b=10,86$ Å.

Система 4 (обмежені CNT + обмежений PPP – fCNT + fPPP), система нанотрубок (CNT) (4,0) обмеженої довжини (8,46 Å) та волокна поліпарафенілена (PPP) довжиною 8,67 Å (рис. 3.1, с). Сторони примітивної комірки мали значення $a=b=10,86$ Å.

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 Å в межах комірки. Атомний базис складався з 32 атомів Si. Сторони примітивної комірки мали значення $a=b=10,86$ Å.

Система 6 (атомні площини (100) кремнію + обмежений PPP – Si (100) + fPPP) композит з волокон поліпарафенілена довжиною 8,67 Å, 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 $a=b=10,86$ Å.

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.

Для оцінки кулонівського потенціалу в досліджуваних системах було обрано два напрямки: вздовж осі Z та перпендикулярно їй (рис. 3.2). Обчислення проводилося тільки для Г-точки зони Бриллюена суперрешітки,

атомний базис не оптимізувався, рівняння Кона-Шема розв'язувалося не самоузгоджено.

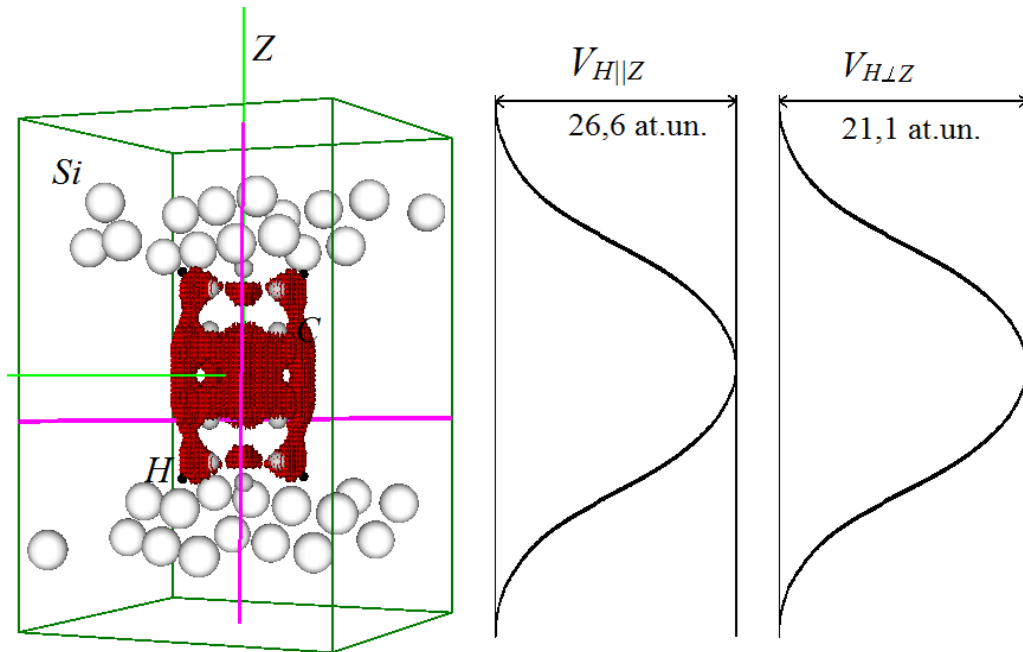


Рис. 3.2. Просторові розподіли густини валентних електронів у межах 1,0–0,9 від максимального значення для системи 6 та лінії, що вказують на напрямки розрахунку кулонівського потенціалу (ліворуч); кулонівські потенціали вздовж осі Z та перпендикулярно до неї (праворуч)

Таблиця 3.1.

Розрахункові дані ширин 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

У таблиці 3.1 представлена інформація щодо ширин валентної зони ΔE_v , забороненої зони E_g , стрибка кулонівських потенціалів, які були розраховані у напрямках осі Z примітивної комірки та перпендикулярно до неї для систем 1–8.

Аналізуючи розрахункові дані було визначено, що максимальні значення стрибків кулонівського потенціалу, тобто потенціальних бар'єрів, спостерігалися в композиті з поліпарафеніленових волокон, що затиснуті між кремнієвими плівками і доповнювалися вуглецевими нанотрубками вздовж осі Z ($V_{H||Z}=62,2$ at.un.), а також перпендикулярно до неї ($V_{H\perp Z}=46,1$ 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, які не містили кремнієві плівки. 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 для різних напрямків розрахунку).

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

Що стосується просторового розподілу електронної густини валентних електронів між складовими композитів, то були зафіксовані такі особливості. Спостерігалася значна концентрація просторового розподілу густини в області між ланками обмеженого полімеру, коли він був у складі композиту (рис. 3.3, 3.4). На рис. 3.4 показано просторові розподіли густини валентних

електронів для композиту з поліпарафеніленових ниток, що розміщені між плівками кремнію та доповнені вуглецевими нанотрубками перпендикулярно поверхні кремнієвих плівок (62,2 at.un.).

Така концентрація густини валентних електронів в області між ланками полімеру спостерігалася також для одиночного обмеженого та нескінченного волокон PPP (рис. 3.5).

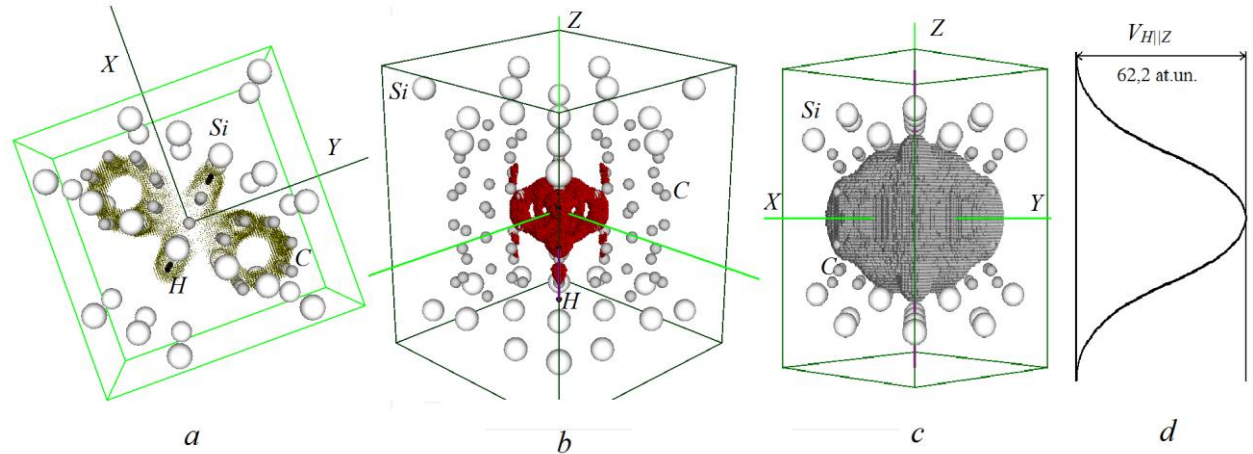


Рис. 3.3. Просторові розподіли густини валентних електронів для системи 8 в інтервалі 0,6–0,5 від максимального значення (а); в інтервалі 1–0,9 від максимального значення (б); в інтервалі 0,2–0,1 від максимального значення (с); кулонівський потенціал через композит уздовж осі Z (d)

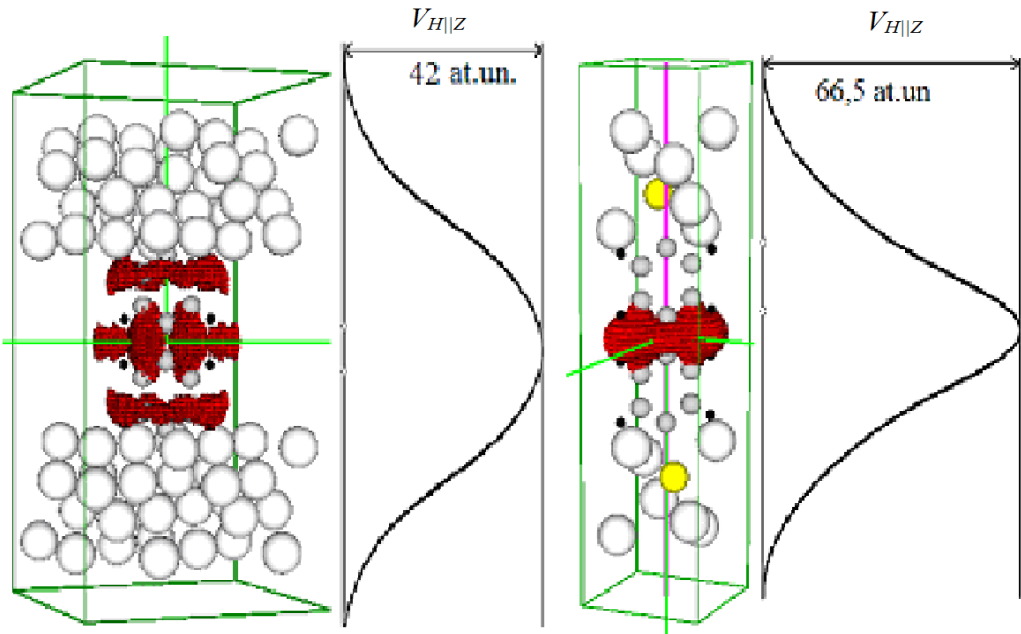


Рис. 3.4. Просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі 1,0–0,9 від максимального значення і кулонівський потенціал через

композити вздовж осі Z: (зліва) комірка з парою кремнієвих (100) плівок з PPP ниткою, відстань між ланцюгами полімеру при трансляції становила 10,86 Å; (праворуч) примітивна комірка, відстань між ланцюгами полімеру при трансляції становила 5,43 Å

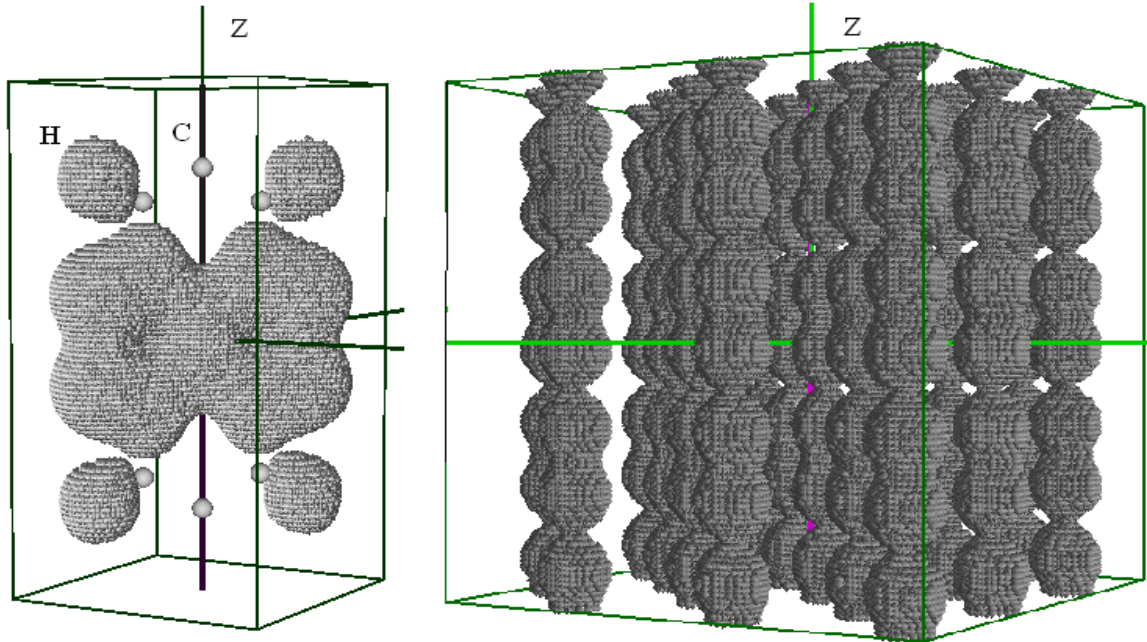


Рис.3.5. Просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі 0,2–0,1 від максимального значення для систем (ліворуч, одна примітивна комірка системи 2), (праворуч, декілька примітивних комірок системи 1)

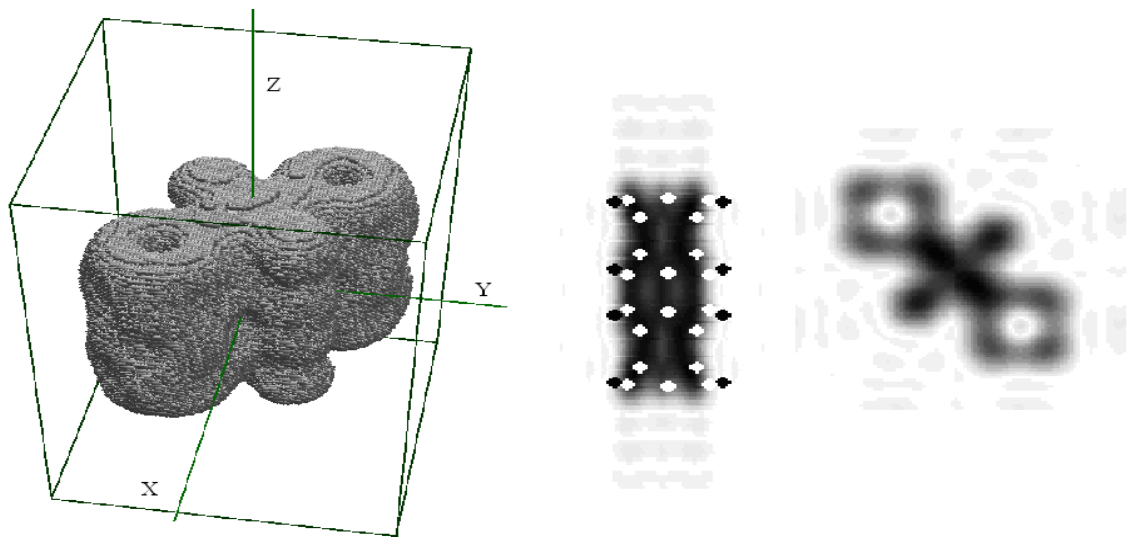


Рис. 3.6. Просторові розподіли густини валентних електронів в

інтервалі 0,2–0,1 від максимального значення для системи 4 (ліворуч);
перерізи в площина (110) та (100) у межах комірки просторового розподілу
густини валентних електронів в системі 4 (праворуч)

На рис. 3.6 наведено просторовий розподіл густини валентних електронів та його перерізи у взаємно перпендикулярних напрямках у межах комірки для композитів, що склалися з нанотрубок та полімерів. Спостерігався обмін електронної густини між полімером і нанотрубками.

3.2. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з волокон нанокристалічної целюлози та площини графену

Перспективним полімером в якості функціонального елементу електроніки є целюлоза. Попит на енергонезалежні елементи пам'яті швидко зростає, а перспектив у електронних пристроїв на основі кремнію немає в зв'язку з відсутністю інноваційних рішень екологічних проблем, що виникають при їх виробництві. У зв'язку з цим, перспективним напрямком є використання целюлози в якості підкладки та функціонального елементу електроніки. Половина біомаси, виробленої фотосинтезуючими організмами, такими, як рослини, водорості та деякі бактерії складаються з целюлози, яка є найпоширенішою молекулою на планеті. Це поновлюваний, портативний, та гнучкий матеріал [107]. У роботі [108] запропонували складання міцного та еластичного компонента 2D GO (оксид графену), модуль пружності досягає 200–250 ГПа, з високим співвідношенням 1D нанокристалів целюлози (CNC), які мають відмінні механічні властивості (модуль пружності 150 ГПа). Висока концентрація поверхневих аніонних функціональних груп представляла можливості для ефективного «приклеювання» CNC до GO листів за допомогою нековалентних, але сильних іонних взаємодій та водневих зв'язків. Для підготовки цих наномембран була використана технологія збирання спінових шарів (SA-LbL). Процес LbL реалізувався шляхом послідовної адсорбції протилежно заряджених компонентів, таких як наночастинки і поліелектроліти, шляхом іонного спарювання з утворенням ламінованої морфології. Фактично, ці ламіновані нанокомпозити демонстрували високі граничні напруження (490 ± 30 МПа), високий модуль Юнга (59 ± 12 ГПа) та гарну в'язкість ($3,9 \pm 0,5$ МДж-3), зберігаючи подовження до 1,5% – поєднання механічних характеристик, які ніколи не спостерігалися в нанокомпозитах на основі графена.

Також в роботі [109] продемонстрували метод для виготовлення міцних, електро- та теплопровідних гібридних тонких плівок (листів) на

водній основі, виготовлених з комбінації нанопластинок графена (GnP) і нанокристалів целюлози (CNC). Готували непресовані та гаряче пресовані листи GnP, що містять CNC в кількості від 0% до 25%. Вони також з'ясували, що механічні властивості отриманих паперів покращувалися зі збільшенням вмісту CNC. Електрична провідність зменшувалася зі збільшенням вмісту CNC, але тонка плівка була ще провідною при найвищому вмісті CNC в цьому дослідженні. Недорогі, екологічно чисті, термічно та електрично провідні гнучкі гібридні папери GnP/CNC мали набір властивостей, що робить їх придатними для багатьох потенційних застосувань. Однак, теоретичного обґрунтування властивостей композитних структур із включенням целюлози в повній мірі не існує.

Мотивовані описаними вище роботами та для розширення інформації про електронні властивості композитних структур, нами був досліджений гібридний композит, який складався із площини графену та волокон нанокристалічної целюлози. У розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперрешітки, яка мала примітивну комірку ромбічного типу з атомним базисом, якій містить в собі всю інформацію про систему, що досліджувалася. Розміри примітивної комірки у напрямках X , Y та Z підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів графен/целюлоза (Gr/CNC), що транслюються. Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперрешітки, атомний базис не оптимізувався, рівняння Кона-Шема розв'язувалося не самоузгоджено. 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: два обмежених волокна нанокристалічної целюлози; 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 нанокристалічної целюлози, 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 нанокристалічної целюлози; 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. 3.7);

системи 5, 6 та 7 представляли собою композит типу, що описаний в системі 4, тільки із зменшеною відстанню між площиною графену та волокном нанокристалічної целюлози відповідно на 3%, 4% та 5%; такі композити вважалися механічно напруженими (стиснутими); умовне позначення (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 нанокристалічної целюлози на 5%. Умовне позначення (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 графена і наноцелюлозою на 5%. Умовне позначення (2CNC/2Cu3/Gr+5%), такий композит вважався механічно напруженим (розтягнутим).

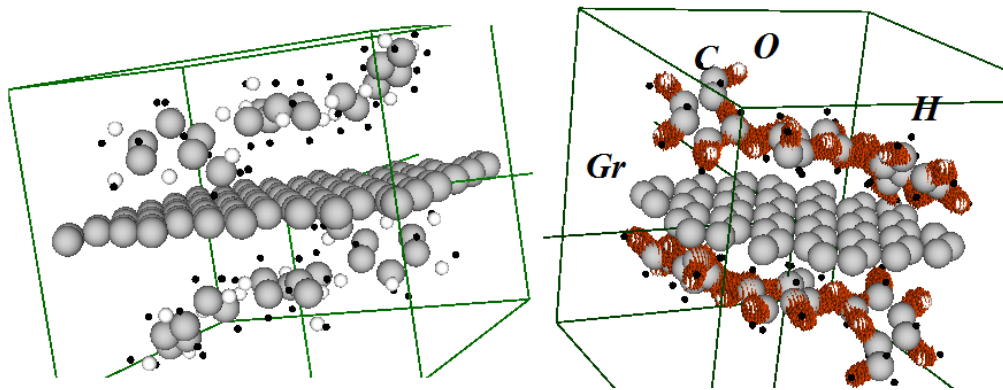


Рис. 3.7. Гібридна структура на основі графена і волокна нанокристалічної целюлози для розрахунку (ліворуч, примітивна комірка з атомним базисом); просторові розподіли густини валентних електронів в інтервалі 1,0–0,9 від максимального значення для Gr/CNC (праворуч, примітивна комірка з атомним базисом)

У таблиці 3.2 та на рис.3.8, 3.9 приведені розрахункові дані щодо ширини забороненої зони E_g та ширини валентної зони ΔE_v систем, що містять волокно нанокристалічної целюлози.

Таблиця 3.2.

Розрахункові дані ширин валентної ΔE_v та забороненої E_g зон для систем 1–8

№	Умовне позначення системи	ΔE_v , eV/e ⁻ e ⁻	E_g , eV
1	CNC	17.01	4.63
2	Gr	2.31	0.54
3	CNC/Cu ₃	18.25	1.63
4	2CNC/Gr	10.14	1.90
5	2CNC/Gr-3%	10.13	1.09
6	2CNC/Gr-4%	10.13	2.45
7	2CNC/Gr-5%	10.12	2.72
8	2CNC/Gr+5%	10.16	5.17
9	2CNC/2Cu ₃ /Gr	9.68	1.63
10	2CNC/2Cu ₃ /Gr+5%	9.14	0.68

Визначено, що значення ширини забороненої зони волокна нанокристалічної целюлози зменшувалося 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 узгоджувалося з експериментальним значенням ($E_g \approx 4.5$ eV), що наведено в [101]. Із отриманих даних видно, що ширина валентної зони зменшується з механічним стисненням композиту наноцелюлози/графена, а при розтягуванні зростає.

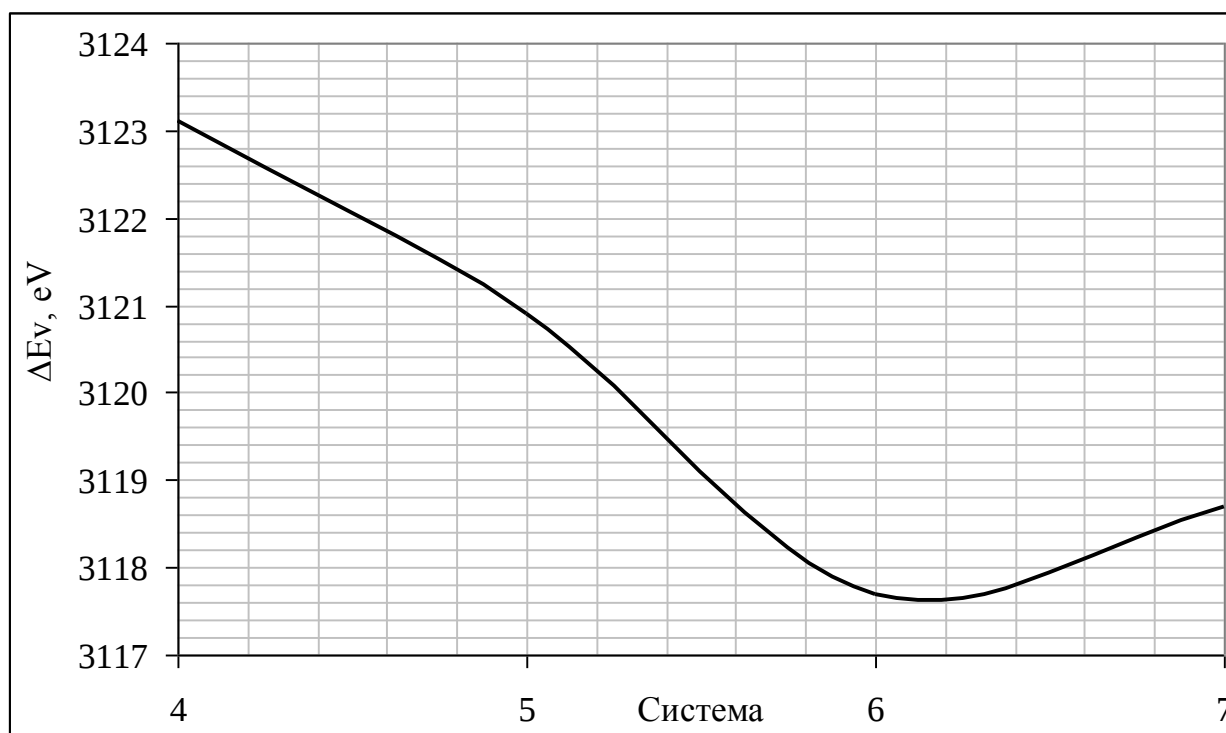


Рис. 3.8. Значення ширини валентної зони для систем 4,5,6 та 7

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.

Розподіл густини валентних електронів у межах композиту наноцелюлози/графену з додаванням кластерів міді та без наведено на рис. 3.10. Аналіз цих просторових розподілів густини валентних електронів показав, що максимальна густина валентних електронів композиту концентрується навколо наноцелюлози для всіх систем при різних механічних станах композиту.

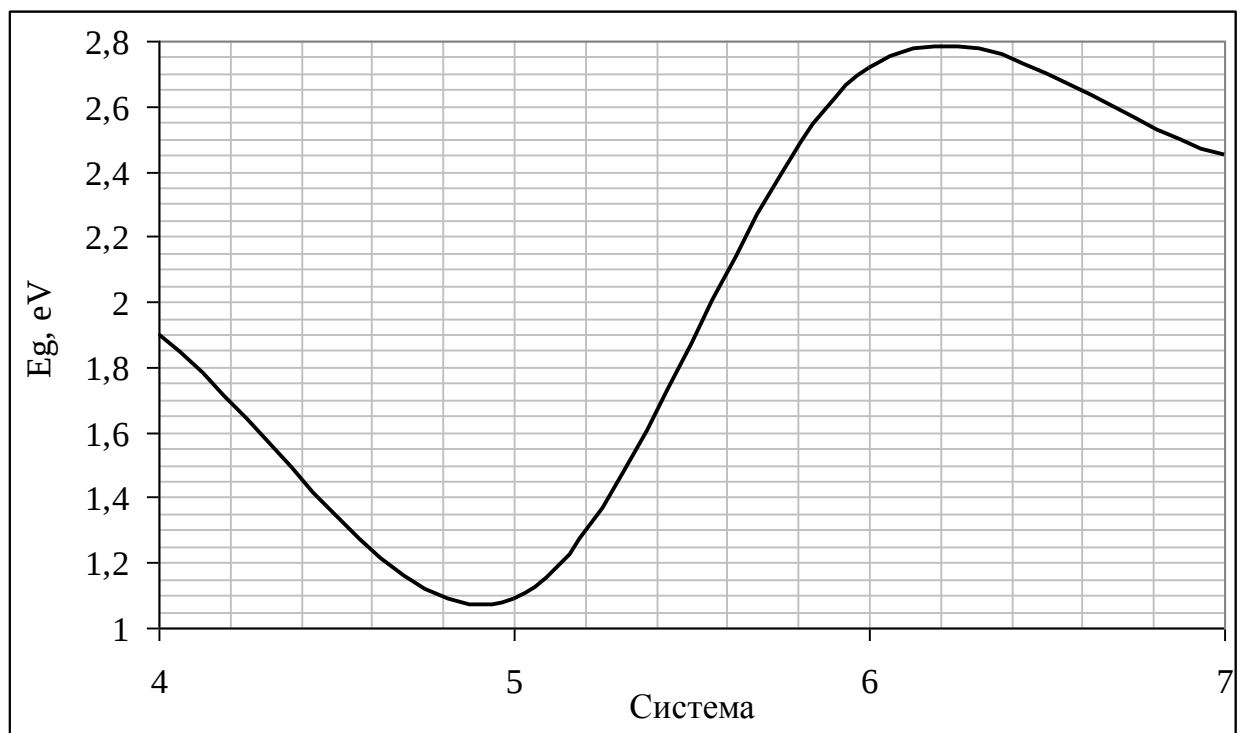


Рис. 3.9. Значення ширини забороненої зони для систем 4,5,6 та 7

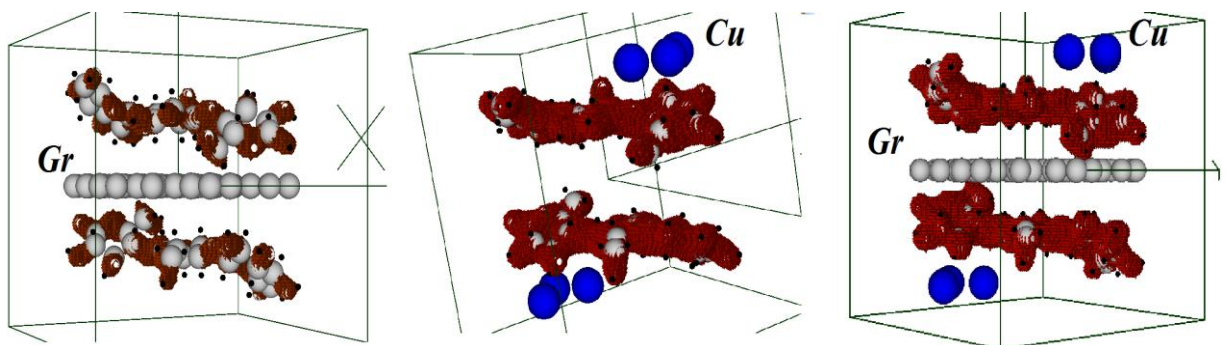


Рис. 3.10. Просторові розподіли густини валентних електронів для ізозначень 0.8–0.7 від максимального для систем зліва направо: 4, 3, 8

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 типу атомів. Було зафіксовано, що вони зменшувалися при включенні наноцелюлози в композит наноцелюлоза/графен та їх механічному стисканні. Винятком була поведінка заряду атомного остову кисню целюлози, найближчого до графенової площини у композитах. Заряд на остові кисню збільшувався при механічному впливі. У таблиці 3.3 та рис. 3.11 приведені розраховані заряди на остовах атомів вуглецю, які належать целюлозі для систем 1, 4–7.

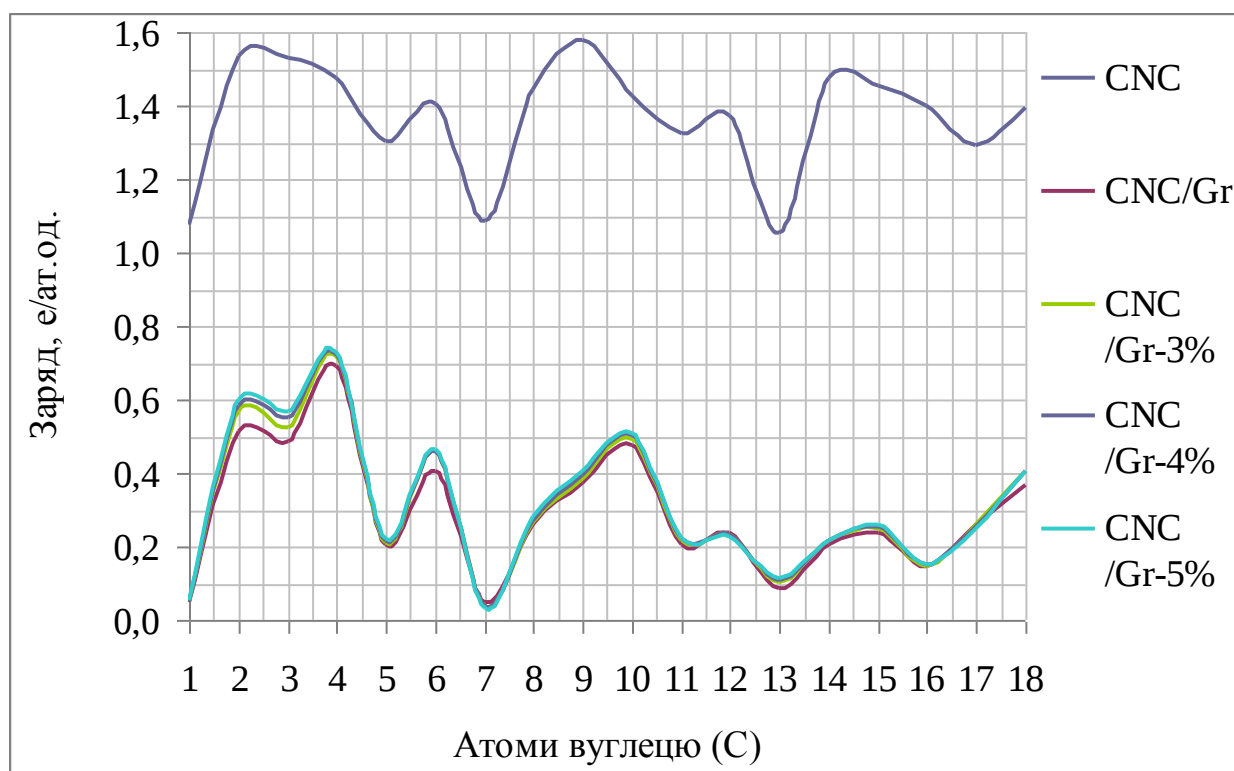


Рис. 3.11. Величини зарядів на остовах атомів вуглецю волокон целюлози для систем 1, 4–7

Таблиця 3.3.

Значення заряду на остовах атомів вуглецю (C) волокна нанокристалічної целюлози

№ атома	система 1	система 4	система 5	система 6	система 7
1	1,076	0,050	0,049	0,050	0,052

2	1,536	0,511	0,568	0,585	0,599
3	1,529	0,485	0,523	0,553	0,570
4	1,477	0,692	0,720	0,725	0,732
5	1,302	0,206	0,211	0,216	0,222
6	1,406	0,407	0,460	0,459	0,463
7	1,088	0,048	0,037	0,035	0,031
8	1,441	0,257	0,264	0,271	0,280
9	1,576	0,371	0,381	0,395	0,405
10	1,425	0,477	0,491	0,500	0,506
11	1,326	0,203	0,218	0,221	0,222
12	1,372	0,235	0,231	0,231	0,229
13	1,056	0,088	0,103	0,108	0,113
14	1,473	0,206	0,215	0,218	0,218
15	1,456	0,239	0,248	0,255	0,258
16	1,398	0,144	0,147	0,151	0,154
17	1,294	0,261	0,261	0,252	0,247
18	1,397	0,370	0,407	0,407	0,406

В таблиці 3.4 та рис.3.12 приведені розраховані заряди на остовах атомів водню, які належать целюлозі для систем 1, 4–7.

Таблиця 3.4.

Значення заряду на остовах атомів водню (H) волокна нанокристалічної целюлози

№ атома	система 1	система 4	система 5	система 6	система 7
19	0,761	0,592	0,596	0,597	0,597
20	0,789	0,663	0,676	0,677	0,680
21	0,769	0,655	0,655	0,658	0,659
22	0,672	0,570	0,566	0,566	0,565
23	0,689	0,563	0,559	0,556	0,552

24	0,778	0,690	0,694	0,694	0,695
25	0,792	0,711	0,719	0,719	0,721
26	0,758	0,630	0,627	0,626	0,625
27	0,753	0,637	0,643	0,644	0,646
28	0,691	0,595	0,598	0,599	0,600
29	0,769	0,568	0,572	0,573	0,574
30	0,762	0,612	0,616	0,618	0,619
31	0,791	0,640	0,637	0,637	0,636
32	0,687	0,569	0,568	0,568	0,567
33	0,965	0,567	0,569	0,569	0,569
34	0,776	0,655	0,657	0,658	0,660
35	0,788	0,698	0,699	0,700	0,699
36	0,761	0,631	0,626	0,627	0,628
37	0,767	0,620	0,623	0,624	0,624
38	0,716	0,616	0,617	0,618	0,620
39	0,767	0,637	0,635	0,635	0,636
40	0,758	0,591	0,588	0,588	0,586
41	0,763	0,629	0,629	0,631	0,631
42	0,692	0,585	0,586	0,584	0,583
43	0,685	0,584	0,586	0,587	0,586
44	0,790	0,527	0,516	0,514	0,511
45	0,772	0,566	0,557	0,554	0,550
46	0,709	0,602	0,600	0,598	0,599
47	0,753	0,620	0,615	0,612	0,611
48	0,762	0,673	0,678	0,678	0,678
49	0,700	0,590	0,579	0,576	0,575

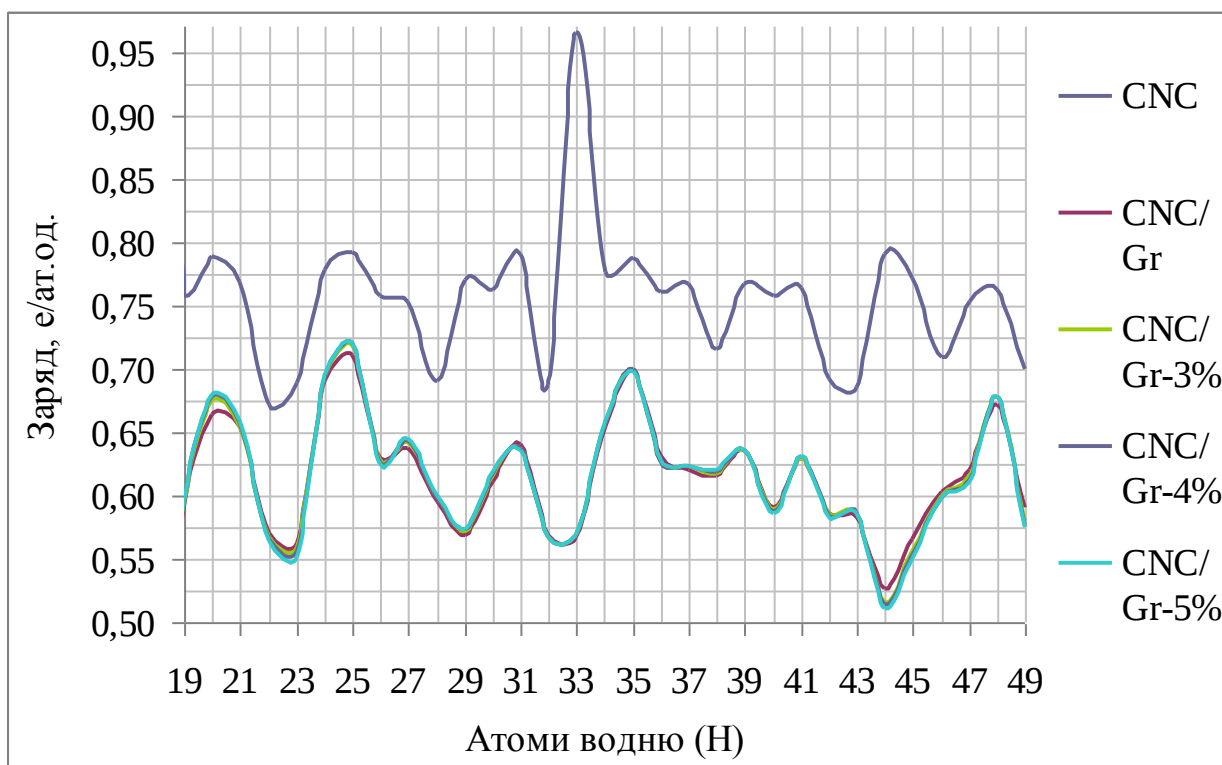


Рис. 3.12. Величини зарядів на остовах атомів водню волокон нанокристалічної целюлози для систем 1, 4–7

В таблиці 3.5 та рис. 3.13 приведені розраховані заряди на остовах атомів водню, які належать целюлозі для систем 1, 4–7.

Таблиця 3.5.

Значення заряду на остовах атомів кисню (O) волокна нанокристалічної целюлози

№ атома	система 1	система 4	система 5	система 6	система 7
50	-2,823	-8,064	-6,683	-6,622	-6,579
51	-0,222	-3,342	-2,485	-2,477	-2,470
52	-0,797	-4,345	-3,343	-3,327	-3,302
53	-0,902	-5,303	-4,327	-4,337	-4,349
54	-0,488	-3,234	-2,422	-2,413	-2,402
55	-2,589	-7,755	-6,448	-6,406	-6,369
56	-2,666	-8,129	-6,849	-6,842	-6,832

57	-5,633	-5,448	-4,425	-4,391	-4,357
58	-0,807	-5,345	-4,336	-4,323	-4,311
59	-0,426	-3,263	-2,541	-2,505	-2,468
60	-2,885	-8,777	-7,644	-7,727	-7,821
61	-2,646	-7,970	-6,631	-6,604	-6,576
62	-0,640	-4,216	-3,287	-3,290	-3,293
63	-0,794	-4,488	-3,567	-3,570	-3,571
64	-0,760	-4,645	-3,899	-3,949	-3,975
65	-0,446	-3,922	-3,297	-3,321	-3,317

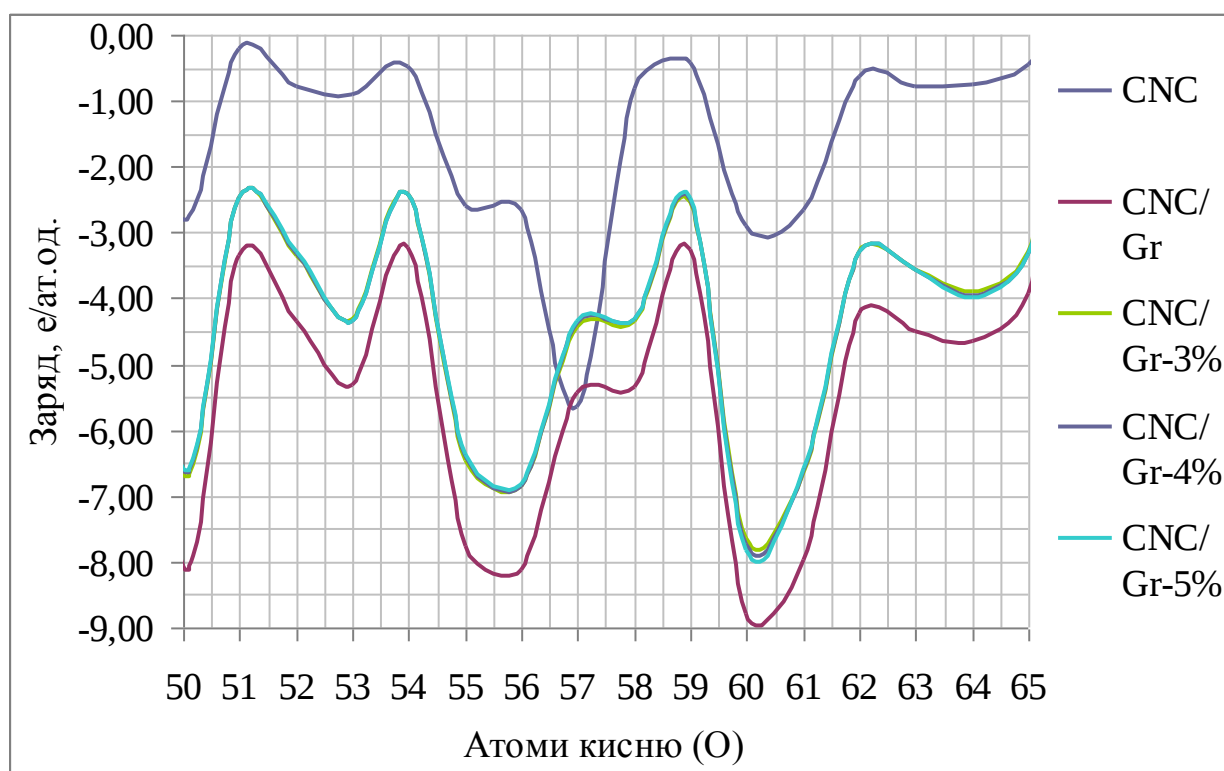


Рис. 3.13. Величини зарядів на остовах атомів кисню волокон целюлози для систем 1, 4–7

3.3. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з волокон нанокристалічної целюлози та графеноподібного ZnO

Цікавою композитною структурою є волокна нанокристалічної целюлози та плівки ZnO [110]. У публікаціях [111–115] приводять деякі властивості п'єзорезистивного тензометричного вимірювача та сенсорної структури на основі наноцелюлози/графена. У роботі [116] ZnO був активним матеріалом, вбудованим в целюлозну матрицю, що сприяв процесу адсорбції-десорбції O₂, який бере участь у сильній фотопровідності ZnO. Для виготовлення композитного матеріалу автори використовували тонкоподрібнені порошки целюлози і ZnO, подрібнені та змішані з використанням високоенергетичного змішувача Spex Certiprep 8000. Целюлозу додавали у вигляді дрібних шматочків високої чистоти, оксид цинку додавали у вигляді порошку з розміром кристалів близько декількох сотень нанометрів. Порошок з ZnO і целюлози утворювали в гранулах з використанням високого тиску. Тверді гранули діаметром 1 см отримувались під тиском у гідравлічному пресі на 750 МПа протягом 5 хвилин. Вміст целюлози в гранулах дає кращі механічні властивості для матеріалу.

Оксид цинку (ZnO), який належить до AІІBVІ напівпровідникового класу матеріалів, має стабільну структуру вюрциту в стандартних умовах і є ключовим технологічним матеріалом та може бути використаним як складова гетерокомпозиту. Тонкі плівки ZnO, що мають товщину менше 18 шарів, за розрахунками авторів [117], перетворюються з фази вюрциту в графітоподібну фазу. Однак, експериментально [118] спостерігали, що перетворення в графеноподібний оксид цинку (g-ZnO) відбувається, коли плівка ZnO мала лише три або чотири атомні шари. Як розрахунки, так і експерименти вказують, що g-ZnO є хімічно стабільним. Аніони кисню і катіони Zn утворюють тригонально-пласку координацію замість об'ємної тетраедричної конфігурації в структурі вюрцитів та мають пласку

гексагональну комірку (P63mc) з параметром решітки $a=3.303 \text{ \AA}$, з довжиною зв'язку між атомами Zn та O рівною $1.92 \text{ \AA}$ [82].

Інформації щодо електронних властивостей композитних структур із включенням целюлози та ZnO в повній мірі не існує. Для її розширення нами були проведені теоретичні дослідження композиту, що складається з графеноподібного оксиду цинку та волокон нанокристалічної целюлози. Були обчислені методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів просторові розподіли густини валентних електронів, ширини забороненої зони та величини заряду на іонних остовах атомів композиту при його механічному стисканні. У розрахунках за допомогою авторського програмного коду використовувався прийом побудови штучної суперрешітки. Суперрешітка мала примітивну комірку ромбічного типу з атомним базисом, якій містив у собі всю інформацію про систему, що досліджувалася. Розміри примітивної комірки у кристалографічних напрямках $\vec{a}$, $\vec{b}$ та $\vec{c}$ підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів кристалічна наноцелюлоза/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, розв'язок рівняння Кона-Шема здійснювався із самоузгодженням.

Визначалися та порівнювалися електронні характеристики композиту при його механічному стисканні. Для цього були змодельовані такі атомні системи:

система 1 (умовне позначення CNC) складалася з двох волокон CNC кінцевих розмірів, що розташовані інверсно один до одного на відстані $4.08 \text{ \AA}$. Атомний базис містив 36 атомів C, 22 атоми O та 64 атома H (рис. 3.16, а);

система 2 (умовне позначення CNC/g-ZnO) складалася з двох фрагментів шарів g-ZnO, одноатомної товщини, що розташовані між волокнами наноцелюлози. Атомний базис містив 36 атомів C, 44 атомів O, 64

атомів Н та 5 атомів Zn. Відстань між шарами оксиду цинку та волокнами наноцелюлози становила значення не менше ніж $2.04 \text{ \AA}$, що складало суму атомних радіусів цинку та кисню. Композит CNC/g-ZnO з вище означеною відстанню між його компонентами вважався механічно ненапруженим (рис. 3.16, б);

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.

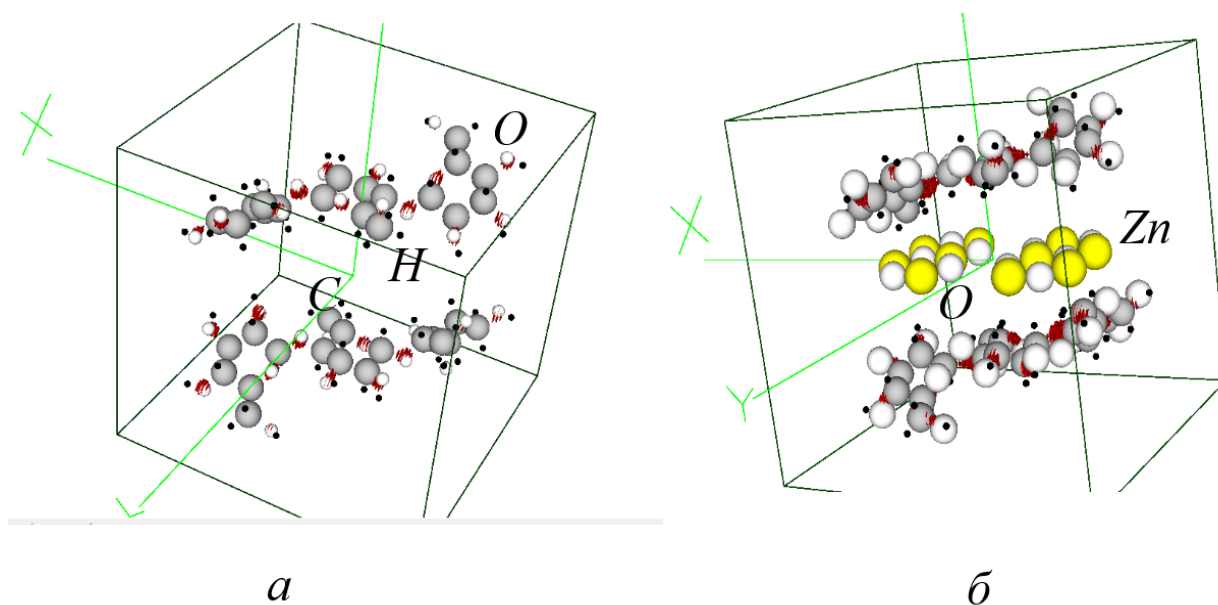


Рис. 3.16. Примітивні комірки штучних суперрешіток та атомні базили з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізоначення 0,9–1 від максимального після нульової ітерації: *a* – для системи 1 (CNC), *б* – для системи 2 (CNC/g-ZnO)

Таблиця 3.6 та рис. 3.17–3.20 демонструють розраховані значення ширин забороненої зони (E_g) та ширин валентної зони (ΔE_v) для описаних вище композитів у 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 (див. розділ 2).

Таблиця 3.6.

Значення ширин забороненої зони (E_g) та ширин валентної зони (ΔE_v) для систем 1-5.

№ п/п	Умовне позначення системи	Після нульової ітерації само узгодження		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

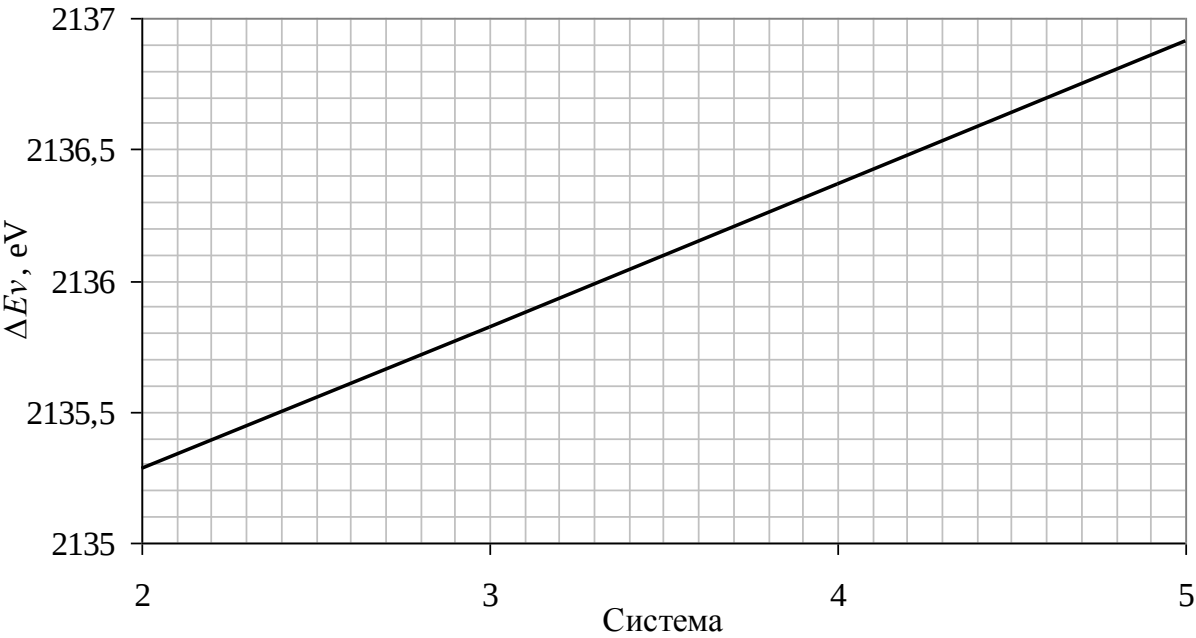


Рис. 3.17. Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеню стискання після нульової ітерації самоузгодження

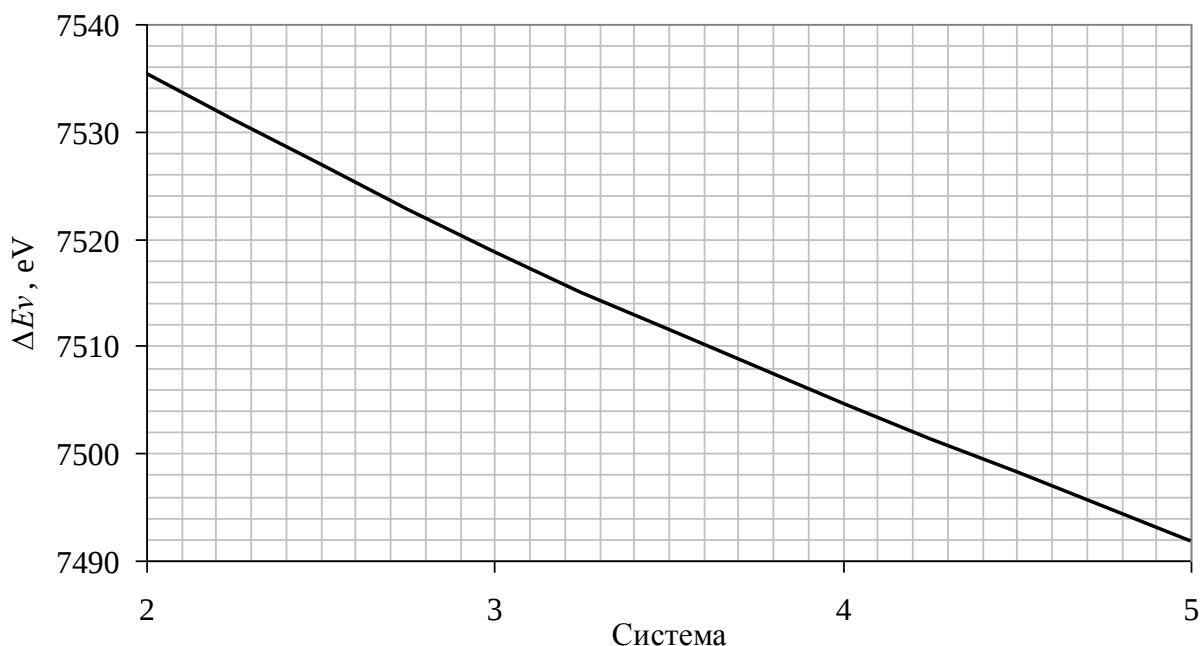


Рис. 3.18. Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеню стискання після третьої ітерації самоузгодження

З отриманих результатів видно, що врахування кулонівських та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів при оцінці електронних властивостей гібридних композитів важливо. Так, з рис. 3.17-3.20 очевидно, що 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 тільки 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.

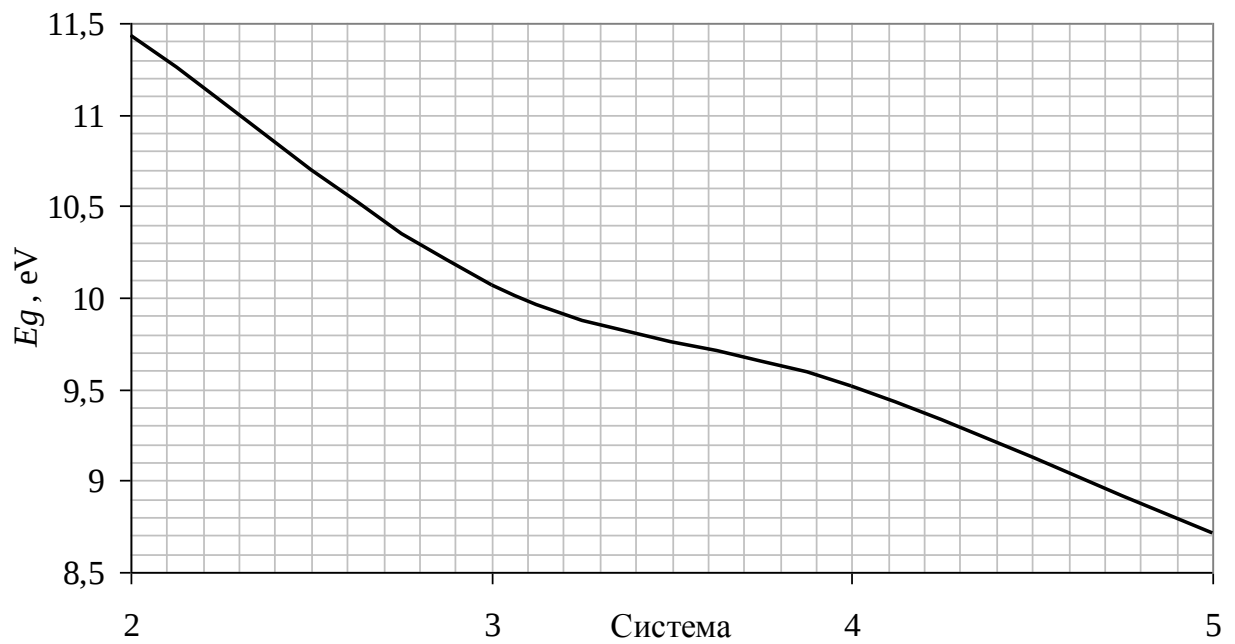


Рис. 3.19. Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеню стискання після нульової ітерації самоузгодження

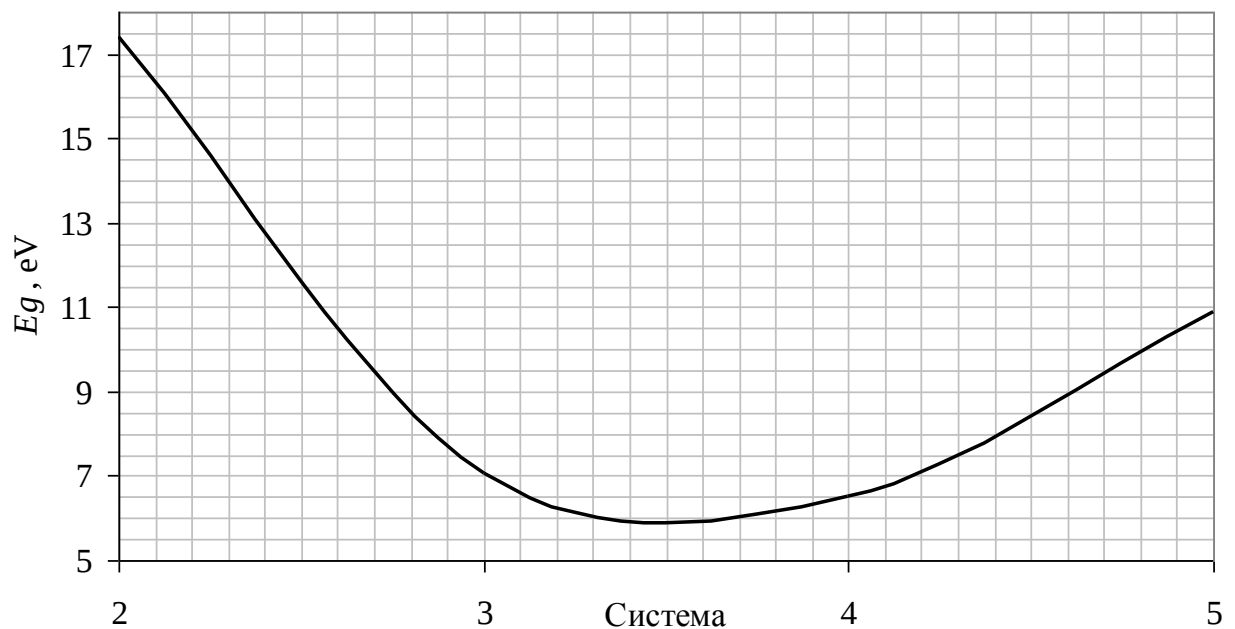


Рис. 3.20. Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеню стискання при третій ітерації

Розраховане нами самоузгоджене значення ширини забороненої зони

ізолюваного фрагмента наноцелюлозного волокна ($E_g=6.8$ eV) достатньо добре узгоджується з експериментальним значенням ($E_g\approx 4.5$ eV) для наноцелюлозної плівки, що наведено в [101].

Щодо ширини валентної зони модельних 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 узгодженні значення ширини валентної зони демонстрували зменшення із стисканням композиту.

Щодо розрахованого просторового розподілу електронної густини валентних електронів у 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. 3.21). 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.

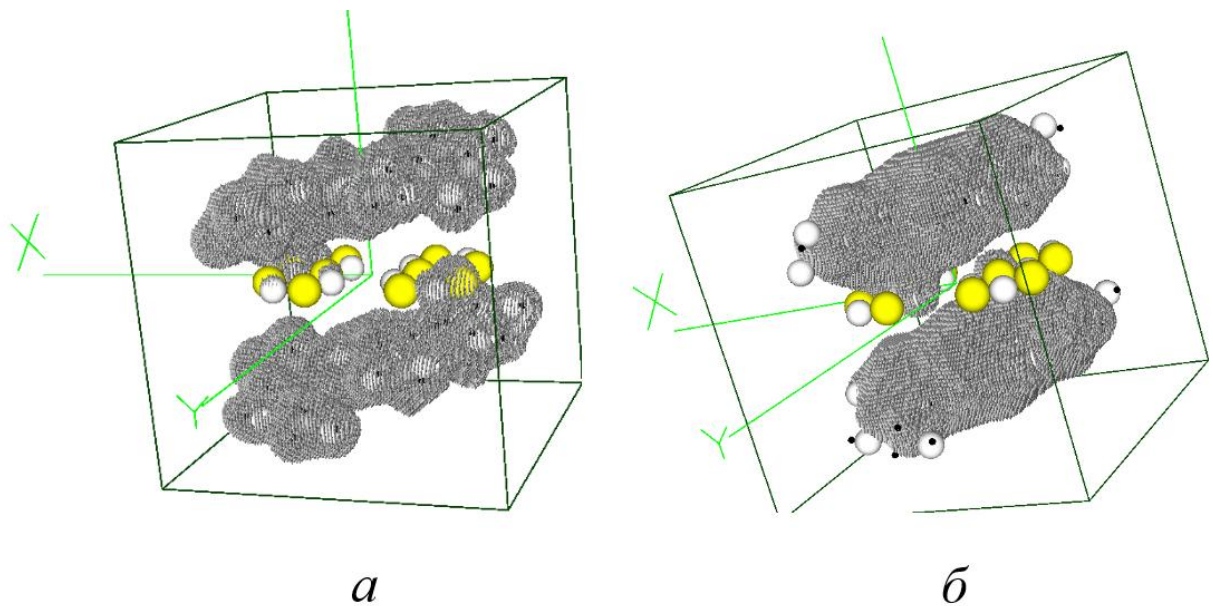


Рис. 3.21. Примітивні комірки штучних суперрешіток та атомні базиси з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення

0,1–0,2 від максимального для системи 3 (CNC/g-ZnO-3%): *a* – після нульової ітерації самоузгодження, *б* – після третьої ітерації самоузгодження

Цей перенос електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їх глиб впливає й на значення зарядів в околі остовів її атомів. Так, заряди на 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.

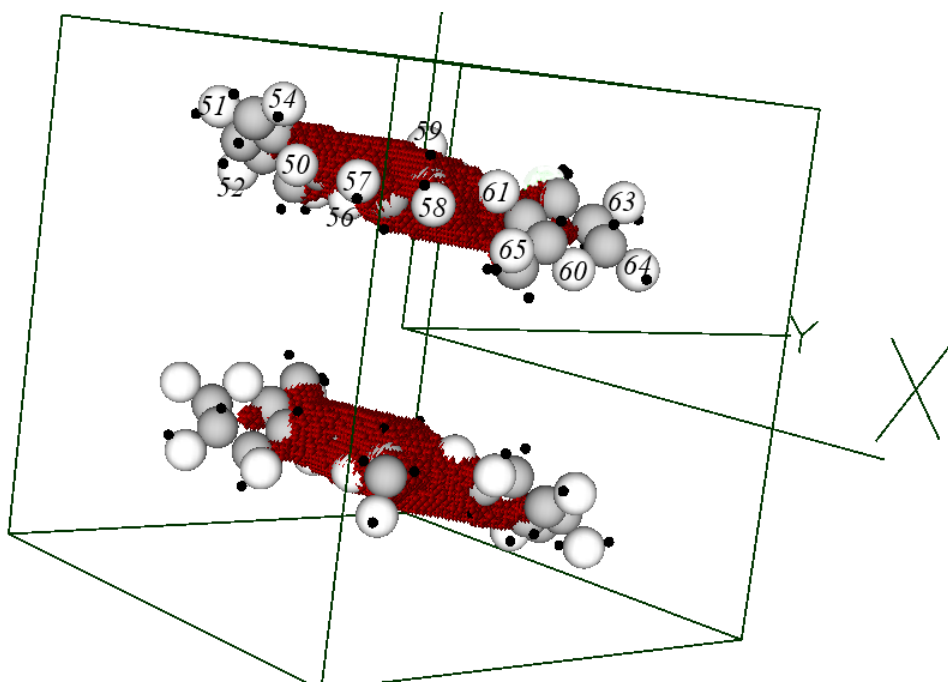


Рис. 3.22. Примітивна комірка штучної суперрешітки та атомний базис з номерами атомів кисню в ньому та самоузгоджений просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначень 0,9–1 від максимального для системи 1 (CNC)

Рис. 3.23–3.27 демонструють розраховані значення зарядів в сферичному об'ємі V_α в околі остовів атомів, які належать до волокон наноцелюлози модельних композитів. Радіуси сферичних околів остовів

атомів вуглецю, водню та кисню складали відповідно 0,73 Å, 0,37 Å та 1,2 Å. Заряди остовів наводилися в зарядах електрона (в квантово-механічних розрахунках використовується атомна система одиниць, в якій заряд електрона вважається рівним одиниці). Порівнюючи отримані заряди для всіх модельних композитів після нульової ітерації самоузгодження зафіксували, що максимальні значення зарядів остовів притаманні волокнам наноцелюлози без шарів ZnO. Заряди, що оцінені із самоузгоджених розрахунків майже однакові для всіх композитів, та не залежали від ступеня стискання.

Таблиця 3.7.

Значення заряду на остовах атомів вуглецю (C) волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Нумери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
1	1,426	1,277	1,281	1,281	1,282
2	1,533	1,2616	1,265	1,266	1,267
3	1,478	1,316	1,312	1,310	1,308
4	1,572	1,32064	1,320	1,320	1,319
5	1,4366	1,2789	1,281	1,281	1,282
6	1,5307	1,2916	1,293	1,293	1,293
7	1,4093	1,3198	1,325	1,327	1,329
8	1,429	1,2484	1,249	1,249	1,249
9	1,5526	1,33007	1,329	1,329	1,328
10	1,4875	1,23378	1,238	1,239	1,240
11	1,3918	1,2696	1,269	1,269	1,269
12	1,4064	1,268	1,272	1,274	1,275
13	1,5253	1,28086	1,303	1,303	1,303
14	1,4787	1,2865	1,291	1,292	1,293

15	1,5058	1,2596	1,258	1,258	1,258
16	1,40711	1,178	1,184	1,186	1,188
17	1,4675	1,2768	1,280	1,281	1,282
18	1,4399	1,2728	1,274	1,274	1,274

Таблиця 3.8.

Значення заряду на основах атомів вуглецю (C) волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
1	1,331	1,316	1,320	1,322	1,322
2	2,413	2,39	2,319	2,444	2,450
3	1,566	1,5888	1,623	1,637	1,631
4	2,65	2,913	2,983	3,005	3,010
5	1,437	1,332	1,333	1,335	1,335
6	1,971	1,895	1,917	1,920	1,927
7	1,319	1,244	1,244	1,245	1,245
8	1,299	1,226	1,225	1,226	1,227
9	1,3028	1,282	1,282	1,284	1,287
10	1,444	1,2919	1,302	1,306	1,309
11	1,242	1,216	1,220	1,222	1,224
12	1,258	1,249	1,250	1,251	1,252
13	2,832	2,514	2,530	2,525	2,527
14	1,371	1,332	1,337	1,339	1,341
15	1,544	1,349	1,349	1,352	1,352
16	1,832	1,376	1,392	1,389	1,388
17	2,456	2,21	2,261	2,285	2,295
18	1,475	1,415	1,433	1,441	1,448

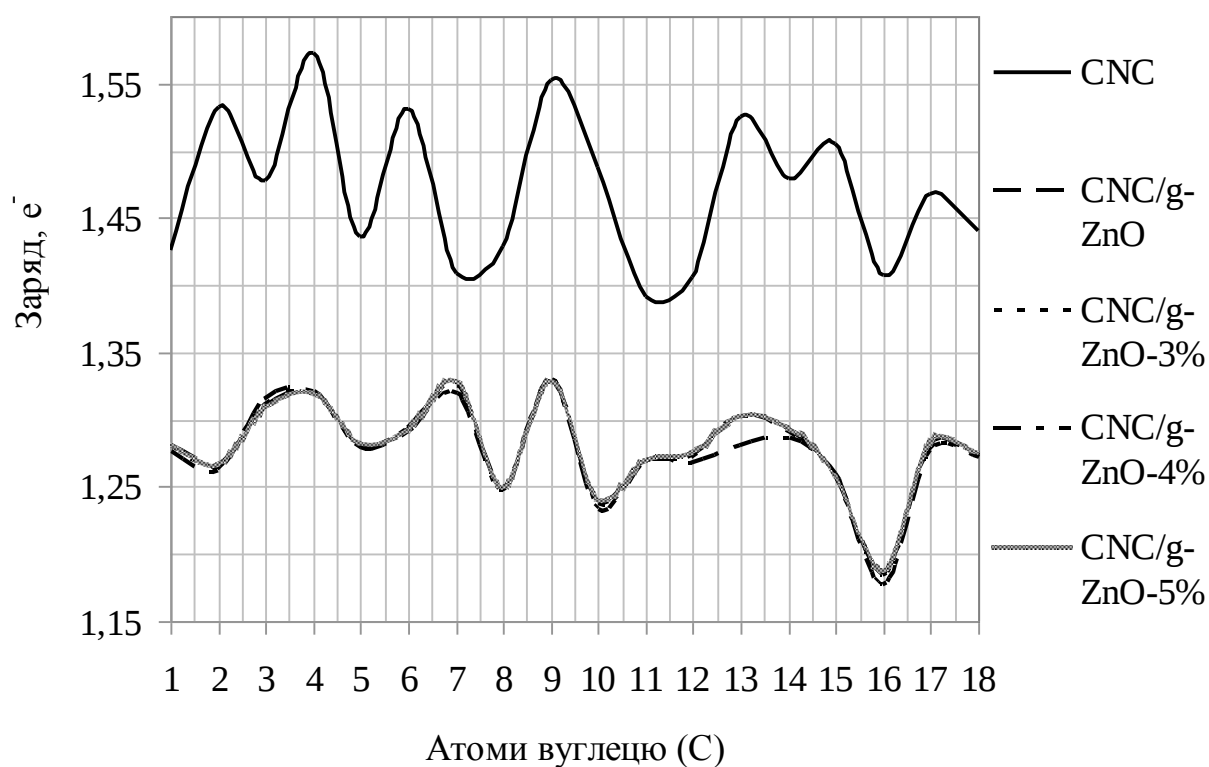


Рис. 3.23. Величини зарядів на остовах атомів вуглецю волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

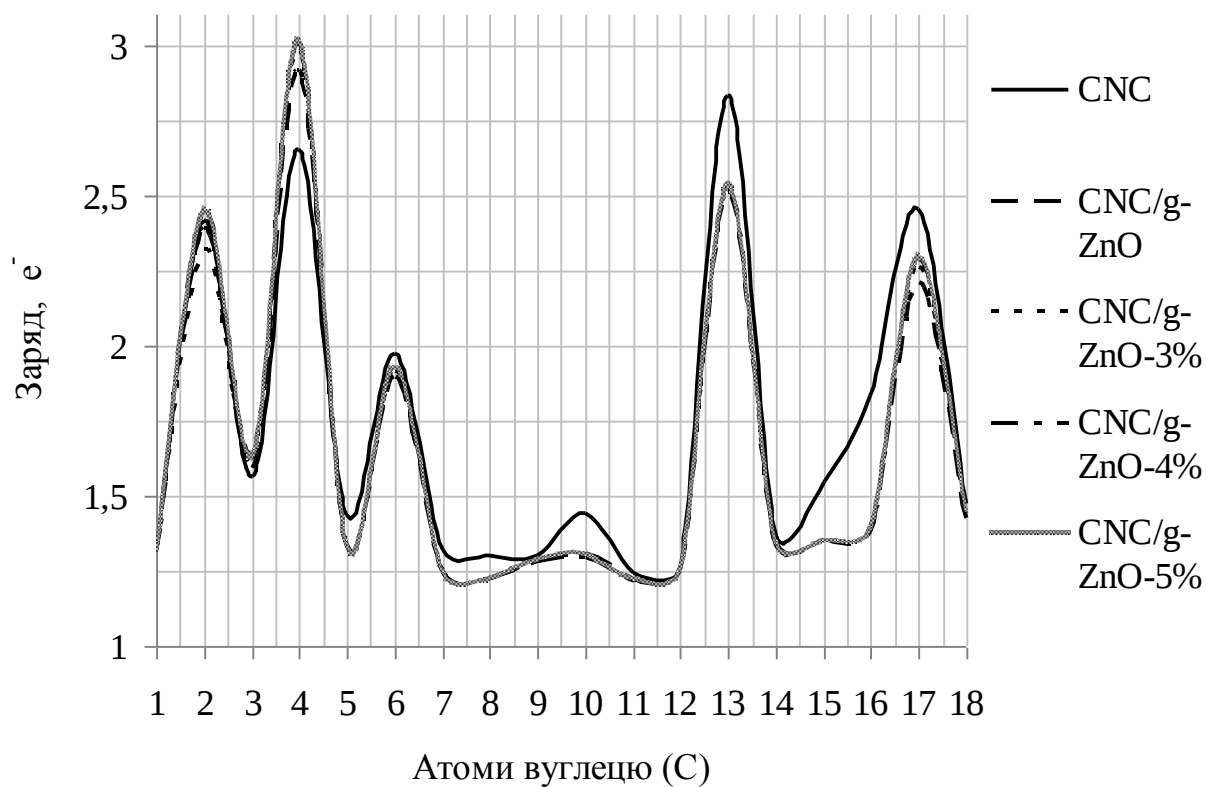


Рис. 3.24. Величини зарядів на остовах атомів вуглецю волокон

целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

Таблиця 3.9.

Значення заряду на остовах атомів водню (H) волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
19	0,705	0,6892	0,6893	0,6890	0,6890
20	0,755	0,7084	0,7087	0,7088	0,7088
21	0,726	0,6963	0,6977	0,6981	0,6981
22	0,736	0,7033	0,7030	0,7030	0,7030
23	0,720	0,6949	0,6943	0,6941	0,6941
24	0,755	0,7131	0,7139	0,7107	0,7107
25	0,783	0,7347	0,7346	0,7343	0,7343
26	0,744	0,7347	0,7026	0,7027	0,7027
27	0,747	0,6980	0,6993	0,6997	0,6997
28	0,747	0,7193	0,7195	0,7197	0,7197
29	0,703	0,6840	0,6872	0,6868	0,6868
30	0,707	0,6832	0,6838	0,6841	0,6841
31	0,733	0,7030	0,6983	0,6985	0,6985
32	0,736	0,7111	0,7113	0,7114	0,7114
33	0,725	0,6985	0,6977	0,6976	0,6976
34	0,747	0,7057	0,7055	0,7054	0,7054
35	0,774	0,7303	0,7294	0,7290	0,7290
36	0,735	0,7062	0,7072	0,7076	0,7076
37	0,728	0,6972	0,6962	0,6959	0,6959
38	0,762	0,7272	0,7275	0,7278	0,7278

39	0,738	0,7055	0,7062	0,7065	0,7065
40	0,711	0,6797	0,6790	0,6788	0,6788
41	0,731	0,6978	0,6984	0,6986	0,6986
42	0,741	0,7157	0,7168	0,7171	0,7171
43	0,745	0,7188	0,7176	0,7176	0,7176
44	0,771	0,7189	0,7164	0,7155	0,7155
45	0,718	0,6818	0,6823	0,6824	0,6824
46	0,773	0,7340	0,7336	0,7336	0,7336
47	0,747	0,7022	0,7031	0,7034	0,7034
48	0,739	0,7167	0,7171	0,7171	0,7171
49	0,749	0,7155	0,7150	0,7149	0,7149

Таблиця 3.10.

Значення заряду на остовах атомів водню (H) волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
19	0,644	0,634	0,636	0,636	0,636
20	0,902	0,894	0,897	0,898	0,899
21	0,721	0,727	0,737	0,740	0,744
22	0,936	0,905	0,909	0,909	0,91
23	0,852	0,787	0,783	0,783	0,781
24	0,943	0,955	0,957	0,957	0,957
25	0,960	0,974	0,977	0,978	0,979
26	0,790	0,732	0,729	0,728	0,727
27	0,817	0,813	0,819	0,821	0,822
28	0,970	0,994	0,995	0,996	0,996
29	0,634	0,648	0,650	0,651	0,65

30	0,623	0,623	0,625	0,625	0,625
31	0,649	0,634	0,636	0,636	0,635
32	0,815	0,748	0,788	0,789	0,79
33	0,819	0,800	0,803	0,805	0,806
34	0,725	0,687	0,689	0,690	0,691
35	0,811	0,758	0,761	0,762	0,763
36	0,680	0,667	0,673	0,676	0,677
37	0,680	0,640	0,639	0,638	0,637
38	0,869	0,862	0,870	0,872	0,874
39	0,883	0,865	0,868	0,868	0,869
40	0,660	0,619	0,621	0,620	0,621
41	0,781	0,750	0,754	0,756	0,769
42	0,863	0,865	0,881	0,883	0,885
43	0,999	0,998	0,998	0,997	0,997
44	0,871	0,749	0,748	0,747	0,746
45	0,710	0,640	0,645	0,645	0,646
46	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
47	0,874	0,843	0,842	0,840	0,839
48	0,771	0,768	0,744	0,776	0,778
49	0,958	0,872	0,871	0,867	0,866

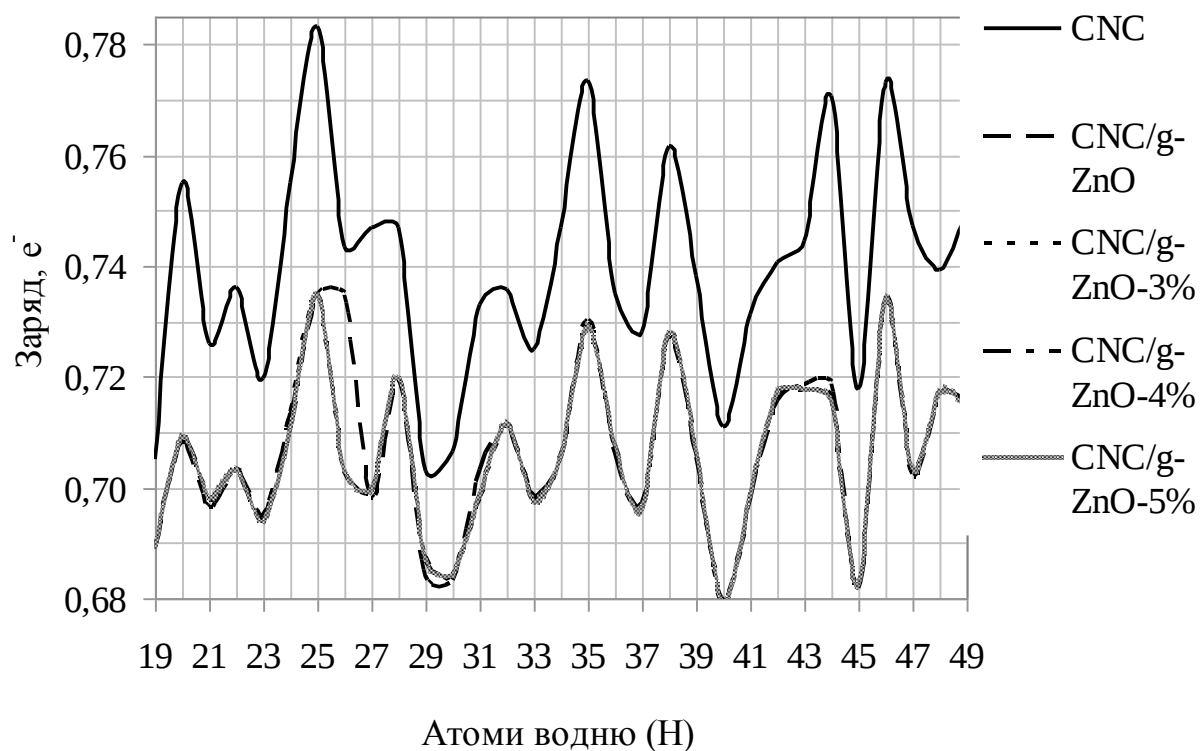


Рис. 3.25. Величини зарядів на остовах атомів водню волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі.

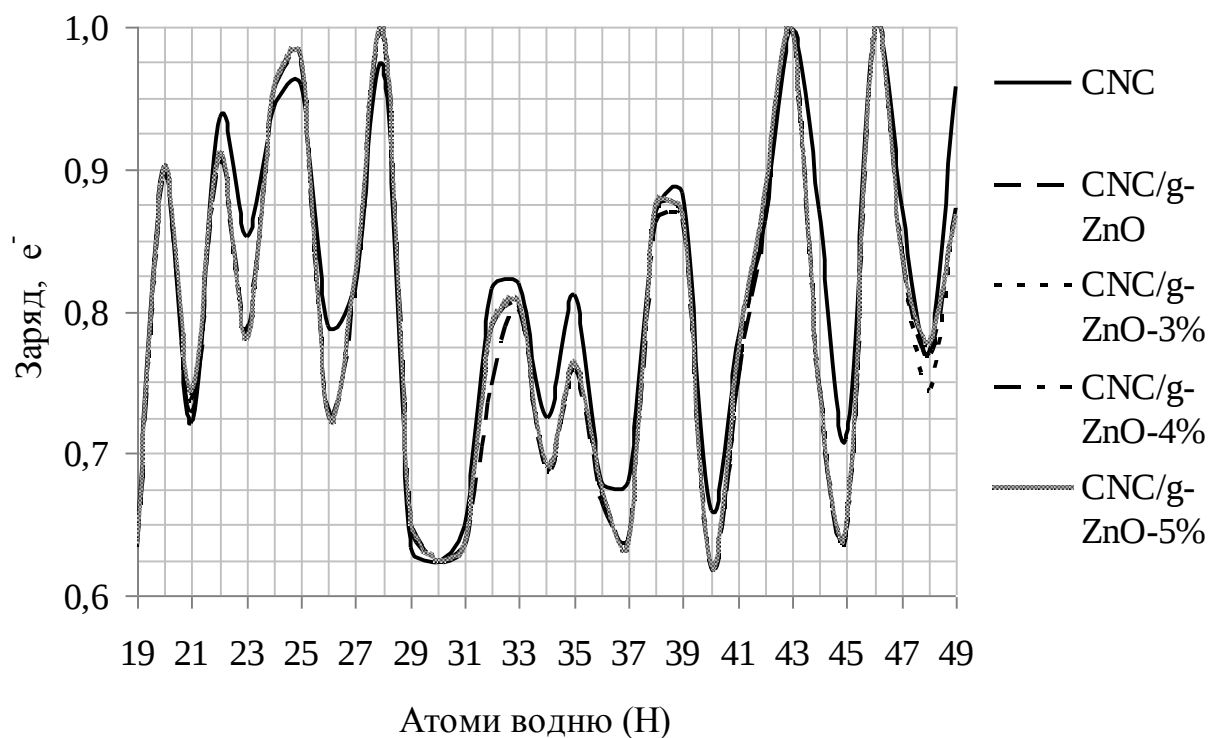


Рис. 3.26. Величини зарядів на остовах атомів водню волокон целюлози

для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі.

Таблиця 3.11.

Значення заряду на остовах атомів кисню (O) волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
50	-1,219	-2,017	-2,017	-2,016	-2,015
51	0,443	-0,023	-0,005	-0,004	-0,493
52	0,940	-0,156	-0,150	-0,196	-0,147
53	-0,436	-0,495	-0,493	-0,493	-0,493
54	0,479	-0,194	-0,196	-0,196	-0,197
55	-1,508	-1,639	-2,549	-1,659	-1,679
56	-1,624	-2,113	-2,102	-2,099	-2,546
57	-0,056	-0,316	-0,312	-0,310	-0,308
58	-0,429	-0,426	-0,428	-0,429	-0,430
59	0,984	-0,287	-0,273	-0,266	-0,259
60	-1,807	-2,549	-2,110	-2,111	-2,112
61	-1,544	-1,820	-1,807	-1,804	-1,802
62	-0,183	-0,658	-0,246	-0,245	-0,641
63	0,847	-0,118	-0,097	-0,643	-0,088
64	0,734	-0,257	-0,246	-0,241	-0,236
65	-0,123	-0,403	-0,391	-0,387	-0,383

Таблиця 3.12.

Значення заряду на остовах атомів кисню (O) волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі

№ атома	CNC	CNC/g-ZnO	CNC/g-ZnO -3%	CNC/g-ZnO -4%	CNC/g-ZnO -5%
50	-3,275	-3,703	-3,616	-3,573	-3,540
51	5,753	5,936	6,033	6,029	6,020
52	4,618	4,113	4,178	4,191	4,202
53	-0,469	-0,668	-0,709	-0,687	-0,697
54	4,686	5,445	5,597	5,640	5,687
55	-5,418	-5,818	-5,700	-5,653	-5,614
56	-4,829	-6,120	-6,120	-6,120	-6,131
57	-0,844	-1,452	-1,359	-1,322	-1,290
58	-0,428	-1,543	-1,502	-1,475	-1,457
59	0,758	0,390	0,613	0,691	0,765
60	0,995	-1,061	-1,108	-1,111	-1,124
61	-4,436	-4,963	-4,811	-4,752	-4,706
62	1,290	0,722	1,015	1,093	1,154
63	5,936	5,598	5,713	5,769	5,790
64	6,526	6,219	6,228	6,223	6,225
65	3,962	2,119	2,143	2,138	2,128

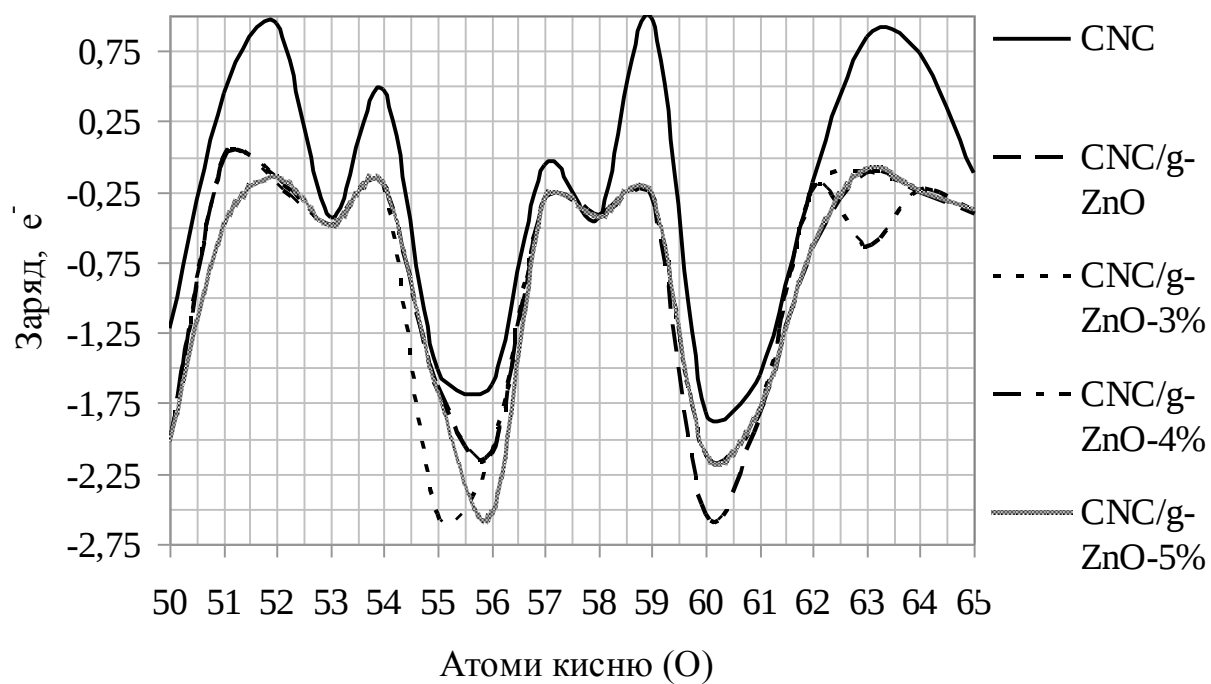


Рис. 3.27. Величини зарядів на остовах атомів кисню волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі.

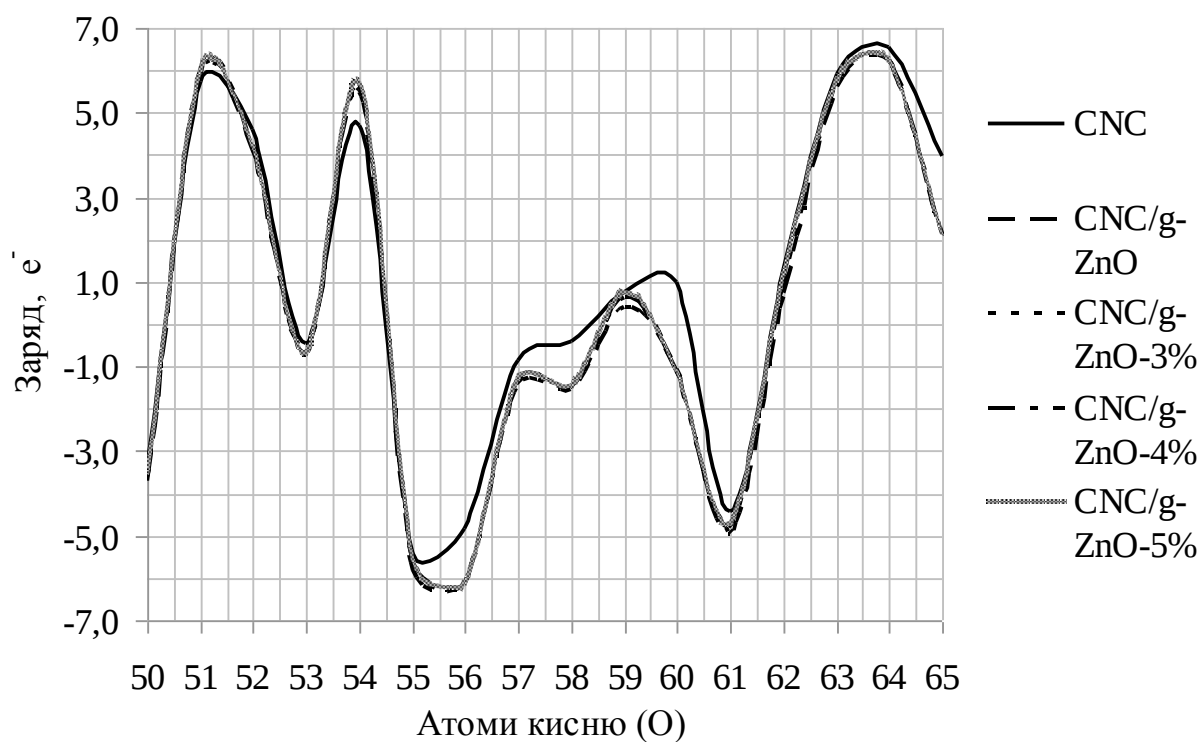


Рис. 3.28. Величини зарядів на остовах атомів кисню волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів згідно нумерації в атомному базисі.

нумерації в атомному базисі.

Отже, перенос електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їх глиб впливає на значення зарядів в околі 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 приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків, що важливо для утворення вбудованих діодних структур.

3.4. Електронні властивості гібридної наноструктури, яка складається з площини графену та оксиду цинку

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 [119] є придатною для сонячних елементів, прозорих електродів в оптоелектронних пристроях, фотокаталітичних приладів та сенсорів тощо.

GO є ізолятором, проте, його електронні характеристики можуть змінюватися керованим чином в результаті зміни ступеня окислення графену. Під оксидами графену розуміють частини графену з приєднаними по краях або всередині вуглецевої сітки кисневмісткими функціональними групами або молекулами. Номенклатура цих груп широка: гідроксильні, фенольні, карбонільні, карбоксильні, арильні, ефірні, що містять фосфор і т. п. Різновидом є оксиди графену, модифіковані полімерами, такими як поліетиленгліколь, поліефіри, полівінілом, поліакрилі і т.д. Ще одну групу оксидів графену складають допировані з'єднання. Зокрема, відомі оксиди графену, що містять у своїй структурі один або кілька атомів бору, азоту, алюмінію, фосфору, кремнію, сірки або ж групи на їх основі, наприклад меламін, фосфін, силан, полісілоксан, сульфіді і т.д [120].

Властивості GO визначаються характером хімічного зв'язку кисню (карбоксильна, гідроксильна або епоксидна група) з атомами вуглецю. При цьому атоми кисню випадковим чином розподілені по поверхні графену. Прямую інформацію про структуру GO отримати проблематично. Детальне дослідження цих властивостей виконано недавно в Cornell University (США) [121] з використанням атомного силового мікроскопа (AFM), скануючого просвічуючого електронного мікроскопа (STEM) і спектрометра втрат енергії електронів (EELS). Найбільш імовірною структурою C–O зв'язку та

C–OH є ті, що наведені на рис. 3.29.

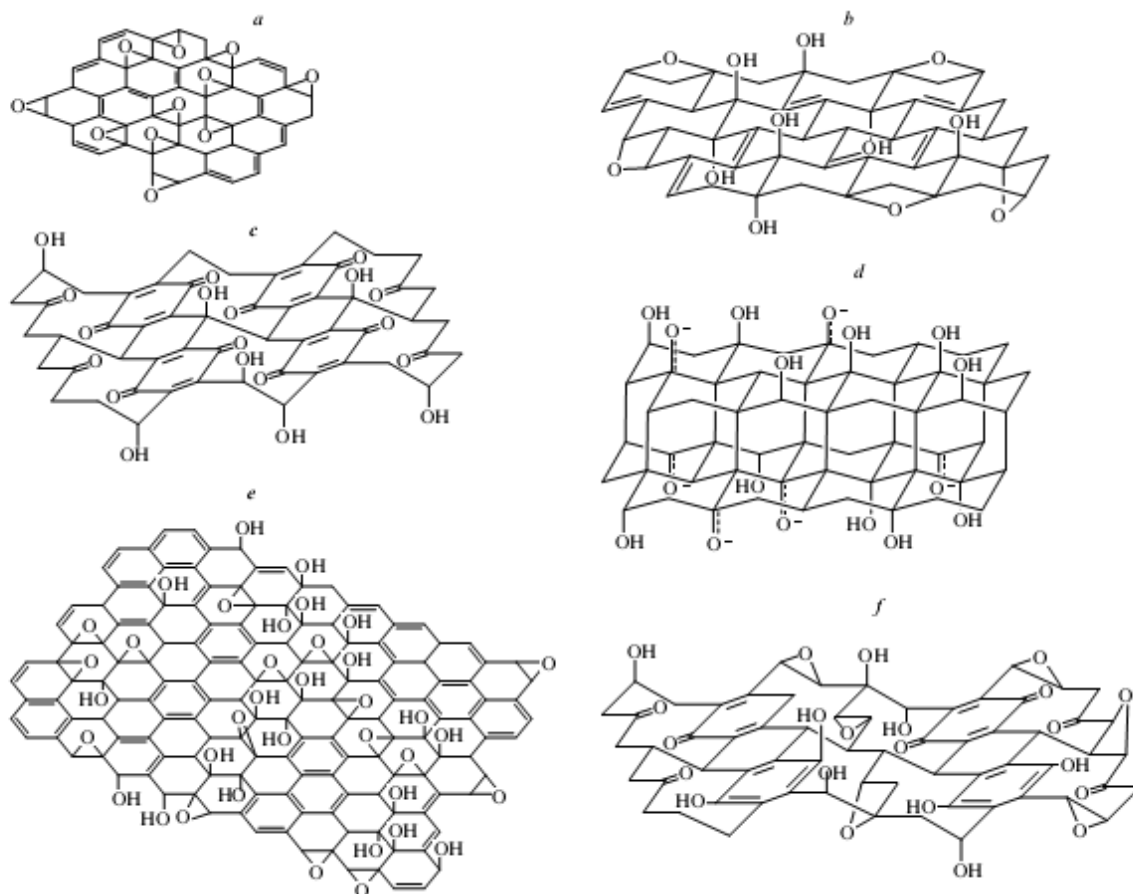


Рис. 3.29. Різні варіанти структур оксиду графену. Структури, описані в роботі [121]

Деякі дослідження гібридних структур зосереджені на ZnO-вмістких фотоприймачах [122–126]. Наноструктурні фотоприймачі на основі ZnO виявили відносно тривалий час відгуку [127]. У доступній літературі, описуються спроби створити GR-ZnO нанокомпозити, ZnO нанопроволоки, GR-масиви/плівки ZnO, GR-ZnO наностержні, і GR, що згорнуті в порожнинах сфер ZnO [128–130]. Крім того, у [130] було повідомлено про перемикання опору в GR-ZnO, що може бути використане як резистивна пам'ять довільного доступу. Проте, звіти про збірку GO на плівках ZnO і застосування GO/ZnO гетероструктур в UV-зондуванні, як і раніше, досить рідкісні. У роботі [131], був використаний недорогий, легкий і масштабований метод для покриття плівок оксиду цинку нанолістами GO. Вони використовували тонкі плівки ZnO в якості шаблону для GO, щоб

поліпшити ефективність розділення фотогенерованих пар електрон-дірка, що виникають при UV-опроміненні. Ці гібридні гетероструктури виявили повторюваний, швидкий і рівномірний відклик на UV-освітлення у порівнянні із одинокими плівки ZnO через високі транспортні властивості вуглецевих наноструктур.

Для розширення інформації про електронні властивості композитних структур із графену або оксиду графену та ZnO у даній роботі обчислюються методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів на власному програмному коді просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини забороненої зони, кулонівські потенціали вздовж обраних напрямків названих структур.

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 графену 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 роботах [132, 133] обґрунтована можливість мати двошарові ZnO, що мають структуру вюрцитів. За допомогою поверхневої рентгенівської дифракції та скануючої тунельної мікроскопії автори виявили два моношари ZnO, вирощених на підкладці Ag (111) [134]. Вони також показали, що перехід до об'ємної структури вюрциту ZnO відбувається в покритті 3–4 моношарі. Автори [135] досліджували атомну структуру та стабільність двошарового ZnO сотової структури. Їх розрахунки *ab-initio* молекулярної динаміки при 750 K вказували на те, що двошар залишається стабільним при 750 K після 3.0 пс.

Для відтворення нескінченних листів графену або оксиду графену в площині XY, що покриті обмеженими фрагментами плівки ZnO, були розроблені примітивна комірка суперрешітки з розмірами в площині XY $a=14,76 \text{ \AA}$, $b=17,04 \text{ \AA}$ та атомні базиси, що наведені на рис. 3.30, 3.31.

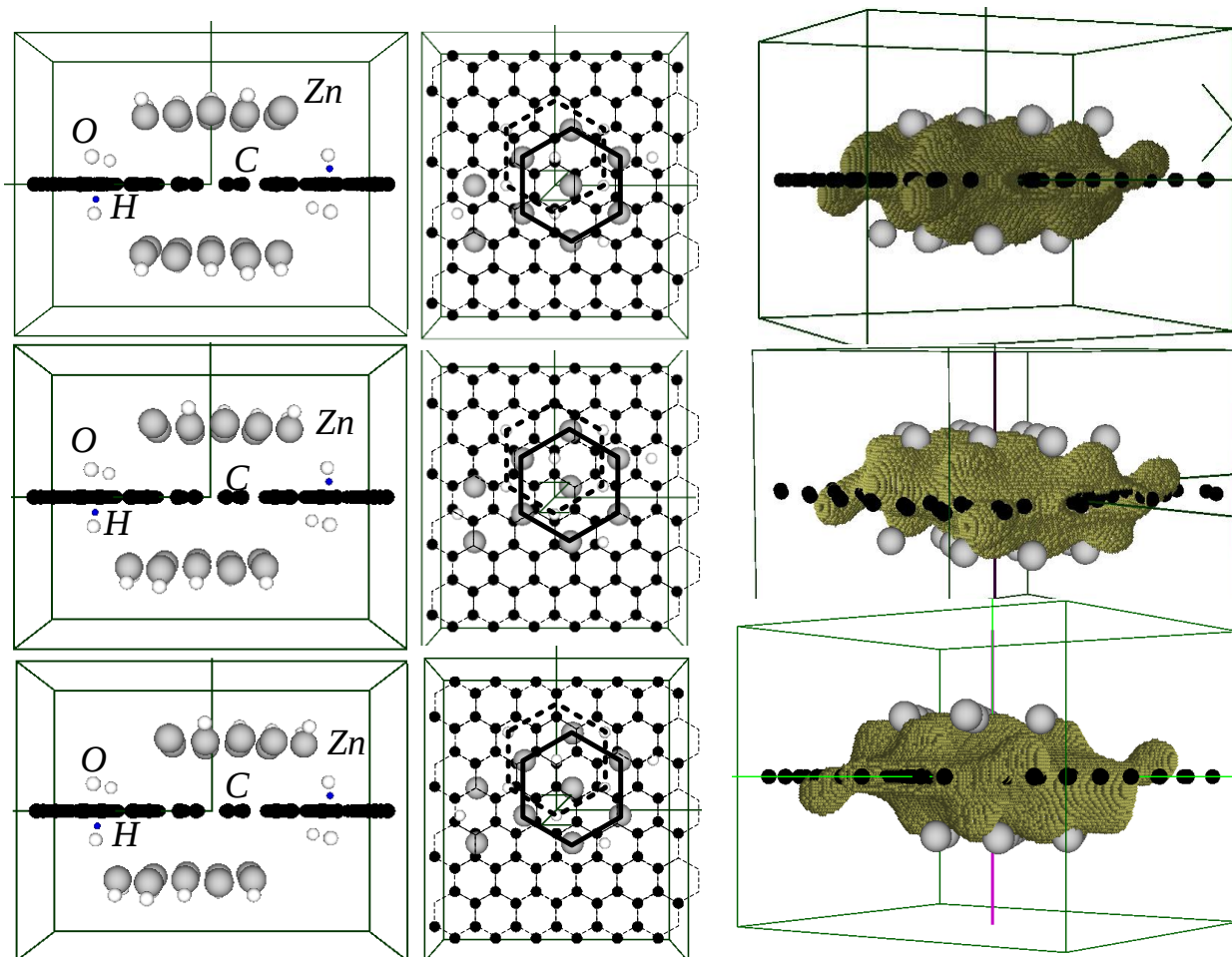


Рис. 3.30. Етапи зсуву бішару ZnO по листу графена вздовж осі Y. Зверху вниз: вихідна позиція, зміщення на 0,65 Å, 1,3 Å. Зліва направо: вид на комірку збоку, зверху та з електронною густиною в інтервалі ізозначень 0.5–0.4 від максимального

Розмір примітивної комірки у напрямку Z підбирався таким, щоб уникнути взаємодії структур, що транслюються. Обчислення проводилося тільки для Г-точки зони Бриллюена суперрешітки. У розрахунках розрізнялися такі системи:

система 1: лист графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що

орієнтовані до графену O-площиною; умовне позначення ($\text{ZnO}+\text{G}$), 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 ($\text{OZn}+\text{G}$), розмір комірки в напрямку Z складав $c = 10,58 \text{ \AA}$; базис містив 18 атомів Zn, 18 атомів O та 96 атомів C;

система 3: лист оксиду графену, покритий фрагментами бішарів ZnO, що орієнтовані до оксиду O-площиною; умовне позначення ($\text{ZnO}+\text{GO}$), 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 ($\text{OZn}+\text{GO}$), 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 перевірки впливу невідповідності кристалічних решіток та орієнтації компонентів на границі розділу композитних структур на їх електронні властивості фрагменти плівки ZnO зсувалися відносно шару графену чи його оксиду (рис. 3.30, 3.31). Відстань між бішаром ZnO та графеном чи найвищими атомами його оксиду відповідала відстаням між бішарами в кристалічному ZnO.

Електронна густина в досліджуваних атомних системах узгоджувалася за певну кількість ітерацій, атомний базис не оптимізувався.

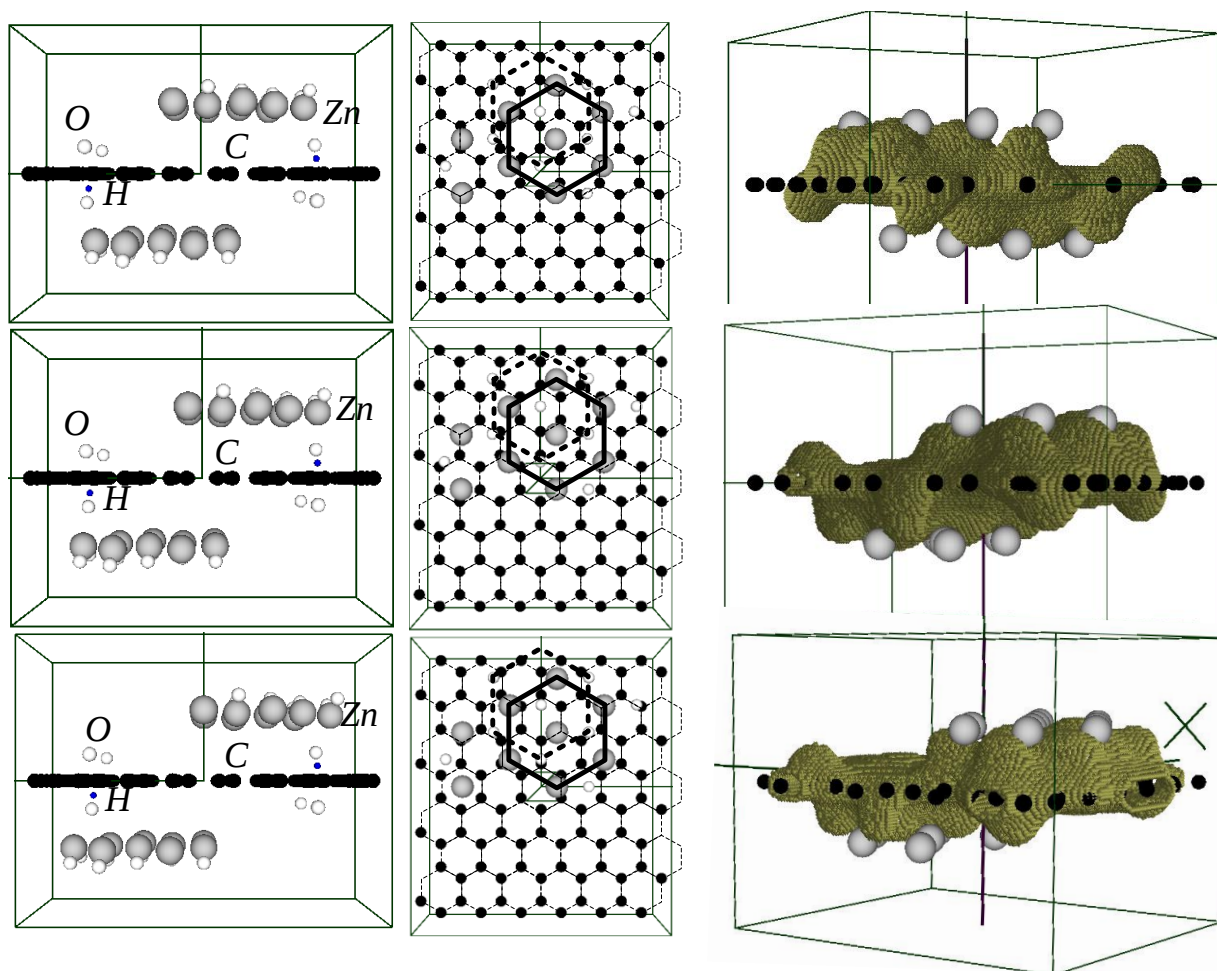


Рис. 3.31. Етапи зсуву бішару ZnO по листу графена вздовж осі Y. Зверху вниз: зміщення на 95 Å, на 2,6 Å, на 3,25 Å. Зліва направо: вид на комірку системи 4 збоку, зверху та з електронною густиною в інтервалі ізозначень 0.5–0.4 від максимального в системі 3

Таблиця 3.13.

Значення повної енергії, ширини забороненої зони E_g , величин кулонівських потенціалів для системи 1

№	Величина зсуву ZnO уздовж осі Y, Å	Повна енергія, eV/атом	E_g , eV	V_{H1} , at.un.	V_{H2} , at.un.	V_{H3} , at.un.
1	0	-1625,61	4,35	41,28	6,57	4,49
2	0,65	-1624,79	2,45	41,04	7,05	4,8
3	1,3	-1638,67	7,62	40,48	8,26	5,39
4	1,95	-1661,80	2,72	39,13	11,17	6,46

5	2,6	-1686,02	3,27	38,5	15,24	6,99
6	3,25	-1708,33	1,90	34,44	23,42	10,12

У таблицях 3.13–3.16 відповідно приведені дані щодо повної енергії атомної системи, котра розраховувалася за формулою 2.12 (розд. 2), ширини забороненої зони E_g , величин кулонівських потенціалів, котрі були розраховані в напрямках, паралельних осі Z комірки та перетинали або центр інверсії атомної системи (V_{H1}) для систем 1, 2, або ті атоми графену, до яких приєднувалися функціональні групи в системах 3, 4 (V_{H2} , V_{H3}) (рис. 3.32).

Таблиця 3.14.

Значення повної енергії, ширини забороненої зони E_g , величини кулонівських потенціалів для системи 2

№	Величина зсуву ZnO уздовж осі Y, Å	Повна енергія, eV/атом	E_g , eV	V_{H1} , at.un.	V_{H2} , at.un.	V_{H3} , at.un.
1	0	-1413,36	4,08	38,58	5,21	3,48
2	0,65	-1416,35	3,54	38,59	5,84	3,79
3	1,3	-1433,50	2,18	38,04	6,89	4,23
4	1,95	-1460,44	1,36	36,72	9,19	5,1
5	2,6	-1489,28	2,18	33,75	14,92	6,72
6	3,25	-1514,86	5,17	27,53	23,13	9,37

Таблиця 3.15.

Значення повної енергії, ширини забороненої зони E_g , величини кулонівських потенціалів для системи 3

№	Величина зсуву ZnO уздовж осі Y, Å	Повна енергія, eV/атом	E_g , eV	V_{H1} , at.un.	V_{H2} , at.un.	V_{H3} , at.un.
1	0	-21245,84	5,71	42,56	21,76	15,09
2	0,65	-22991,72	2,72	47,66	23,01	15,24

3	1,3	-24134,88	0,00	46,01	25,77	16,75
4	1,95	-24819,24	5,99	43,21	28,69	19,35
5	2,6	-27595,89	5,99	38,77	32,23	22,32
6	3,25	-29792,67	1,09	31,51	35,80	24,99

Таблиця 3.16.

Значення повної енергії, ширини забороненої зони E_g , величини кулонівських потенціалів для системи 4

№	Величина зсуву ZnO уздовж осі Y, Å	Повна енергія, eV/атом	E_g , eV	V_{H1} , at.un.	V_{H2} , at.un.	V_{H3} , at.un.
1	0	-24269,30	1,90	30,59	23,68	21,08
2	0,65	-22422,73	3,27	37,65	23,39	16,85
3	1,3	-25837,49	0,00	28,94	27,23	22,07
4	1,95	-27875,08	5,44	27,74	29,52	22,79
5	2,6	-24731,35	8,71	23,16	31,30	24,27
6	3,25	-33344,57	1,63	19,09	33,45	25,12

Аналіз характеру змін кулонівських потенціалів, що розрахований в різних позиціях гібридних структур, дозволяє сказати, що найбільша його величина формується під плівкою ZnO та, практично, не залежить чи структура організована на графені чи його оксиді.

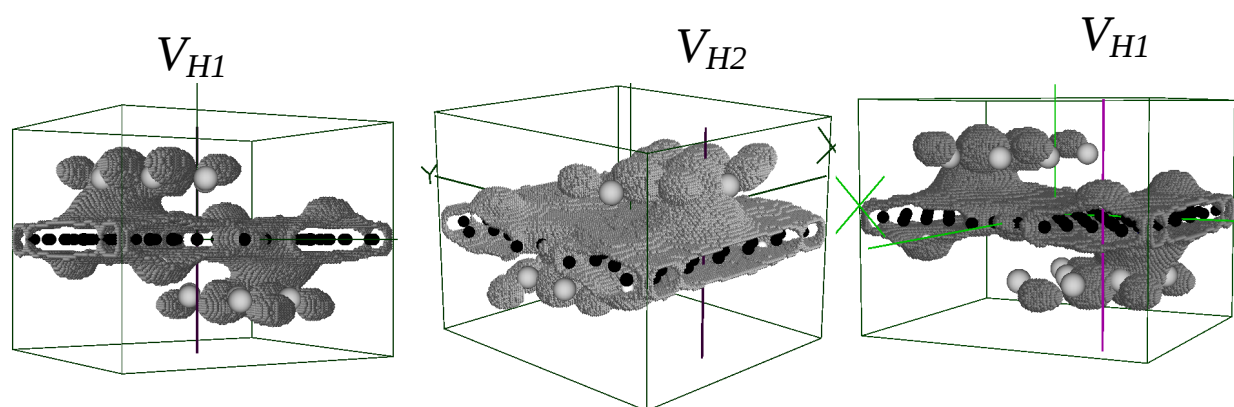


Рис. 3.32. Демонстрація обраних напрямків обчислення кулонівських потенціалів (зліва направо: у центрі симетрії атомної системи, через кисень

гидроксильної групи та через атом кисню, що взаємодіє з двома сусідніми атомами вуглецю графену) на фоні просторового розподілу електронної густини для ізозначень 0.1–0.2 від максимального в системі 4

На рис. 3.33, рис.3.34 приведені енергетичні рельєфи зсувів фрагментів бішарів ZnO, різної орієнтації, уздовж листів графену чи його оксиду. Видно, що система 1, що побудована із листа графену, покритого фрагментами бішарів ZnO, та 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 атомарної системи (ZnO+G) пов'язано із взаємодією шару ZnO із графеном, яка більш інтенсивна, коли до графена орієнтована O-площина. Наявність такої взаємодії підтверджують просторові розподіли електронної густини, наведені на рис. 3.34, котрі мають області обміну валентними електронами між графеном та ZnO, що більш виражені для системи 1.

Зсув бішару ZnO уздовж поверхні графену незначно змінює повну енергію як для системи 1, так і для системи 2.

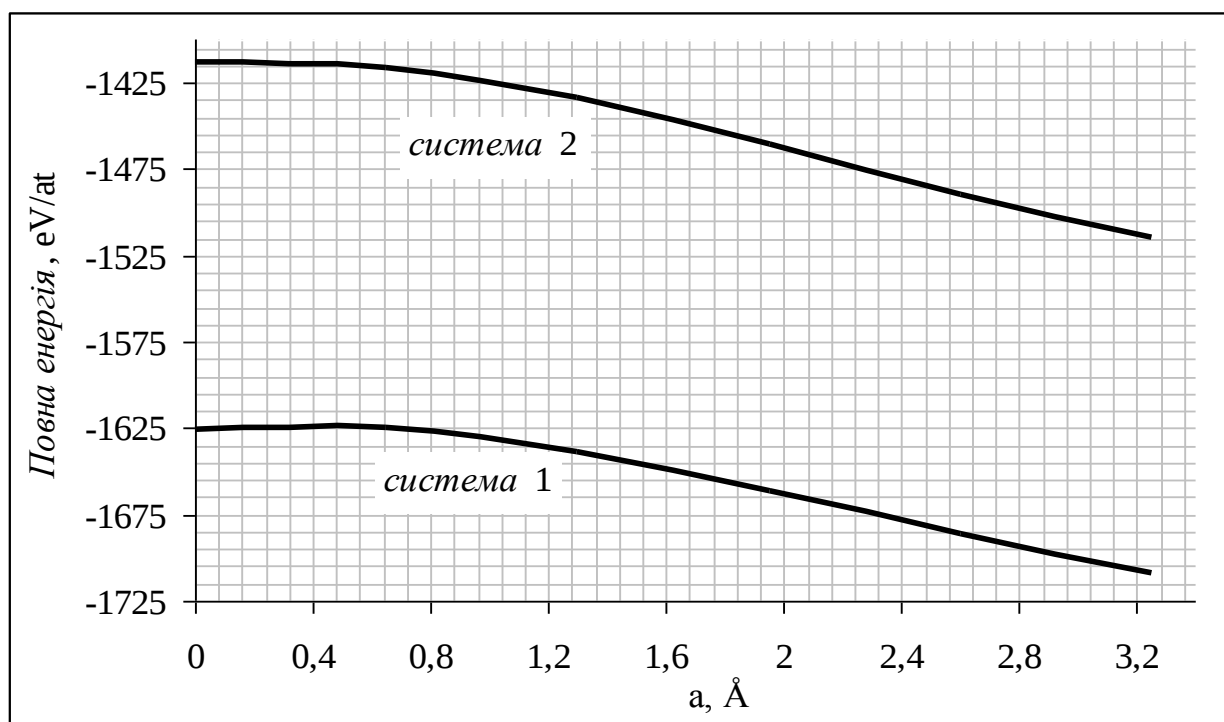


Рис. 3.33. Енергетичні рельєфи зсувів фрагментів бішарів ZnO різної

орієнтації уздовж листів графена

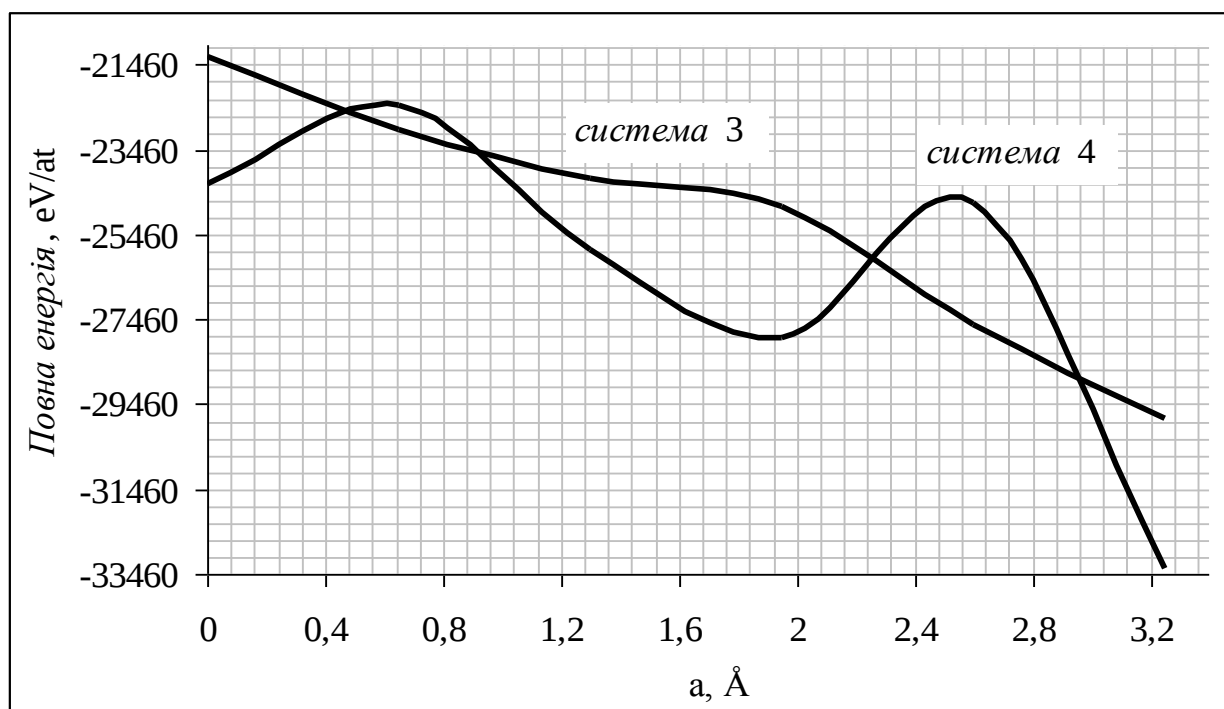


Рис. 3.34. Енергетичні рельєфи зсувів фрагментів бішарів ZnO різної орієнтації уздовж листів оксиду графену

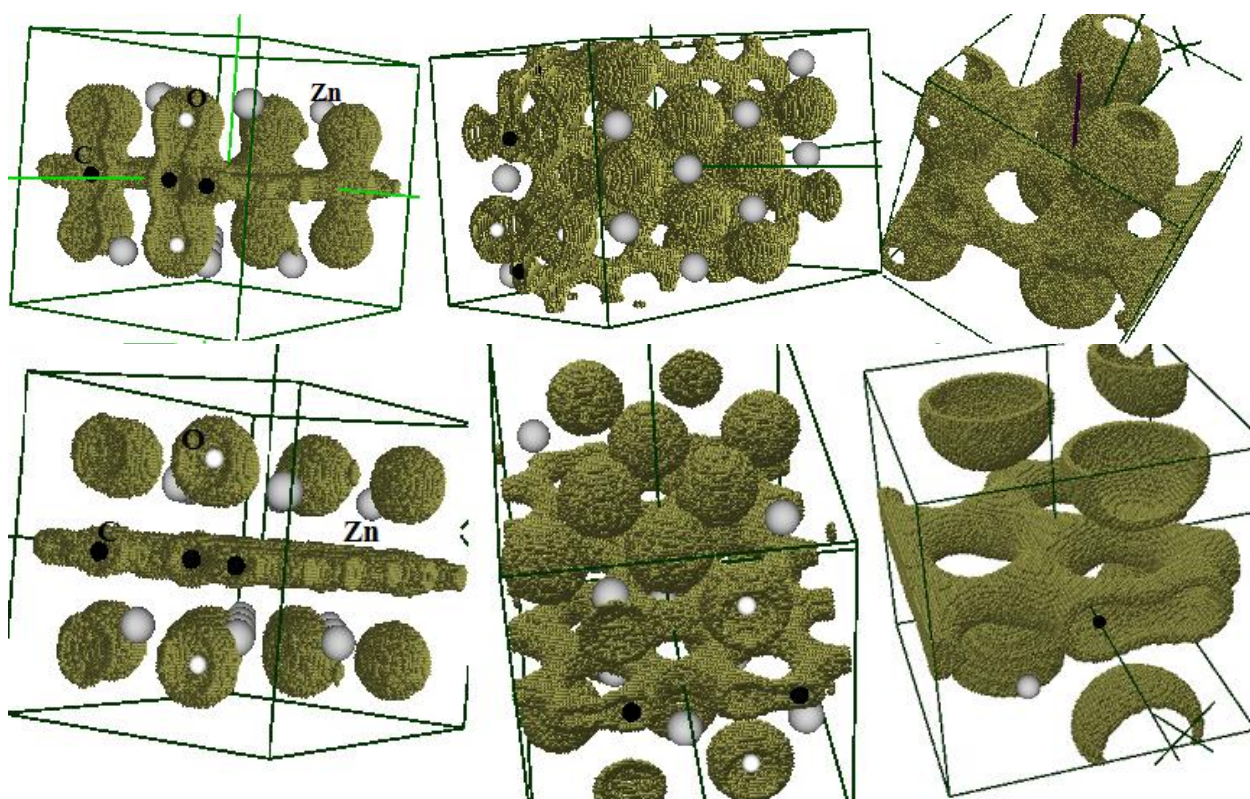


Рис. 3.34. Просторові розподіли густини валентних електронів для Zn-O/Gr/O-Zn, система 1 (зверху), для композиту – O-Zn /Gr/Zn-O, система 2 (знизу)

Зсув фрагментів бішарів ZnO по оксиду графену відбувається із більш низькою енергією у порівнянні із зсувом по графену – майже на порядок (див. рис. 3.33). Таке зниження сумарної енергії атомної системи відбувається за рахунок більш інтенсивної електронної взаємодії в ній, котра підтверджується розподілом електронної густини на рис.3.30, рис.3.31, правий стовпчик. При цьому енергетичний рельєф, що супроводжує зсув ZnO по оксиду графену, має немонотонний характер, котрий більш виражений у випадку близькості до графену атомної площини Zn. Немонотонність пов'язана з випадковим розташуванням кисневмістких груп на поверхні графена.

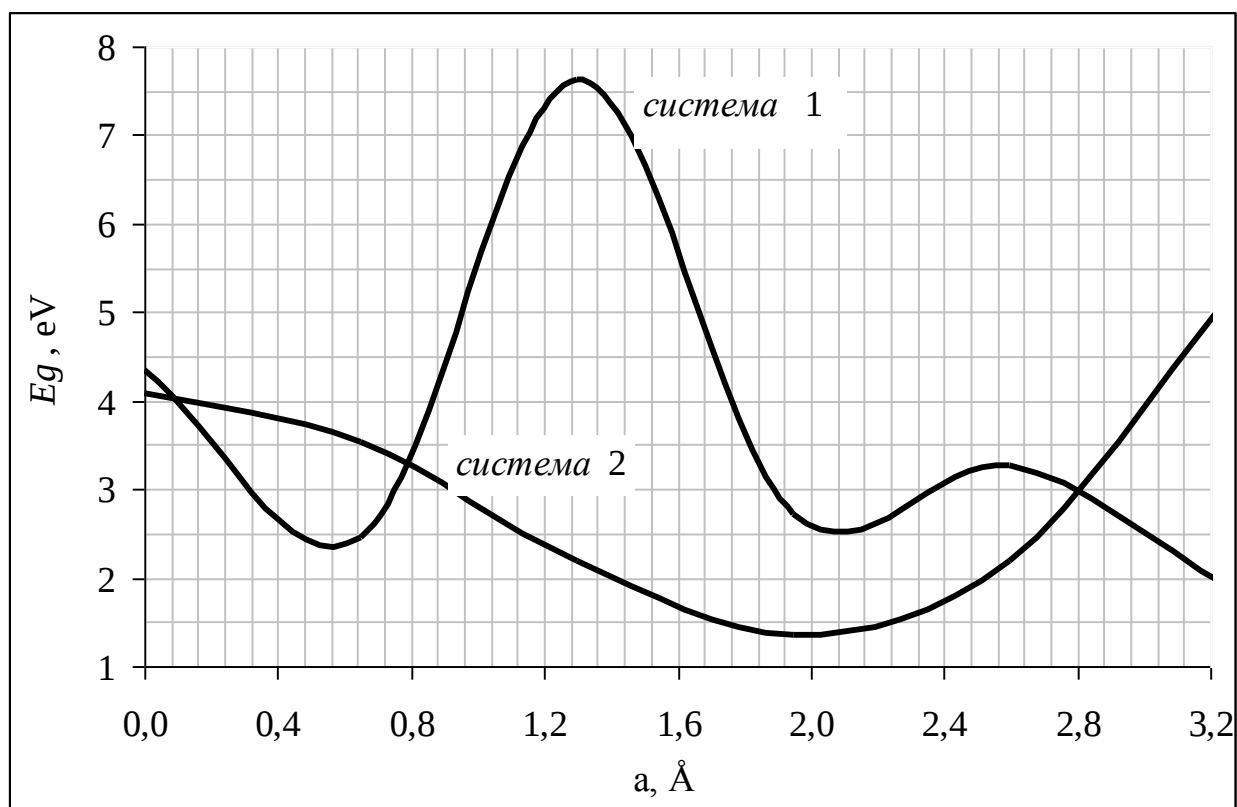


Рис.3.35. Залежності ширини забороненої зони від зсуву фрагмента ZnO по листу графена

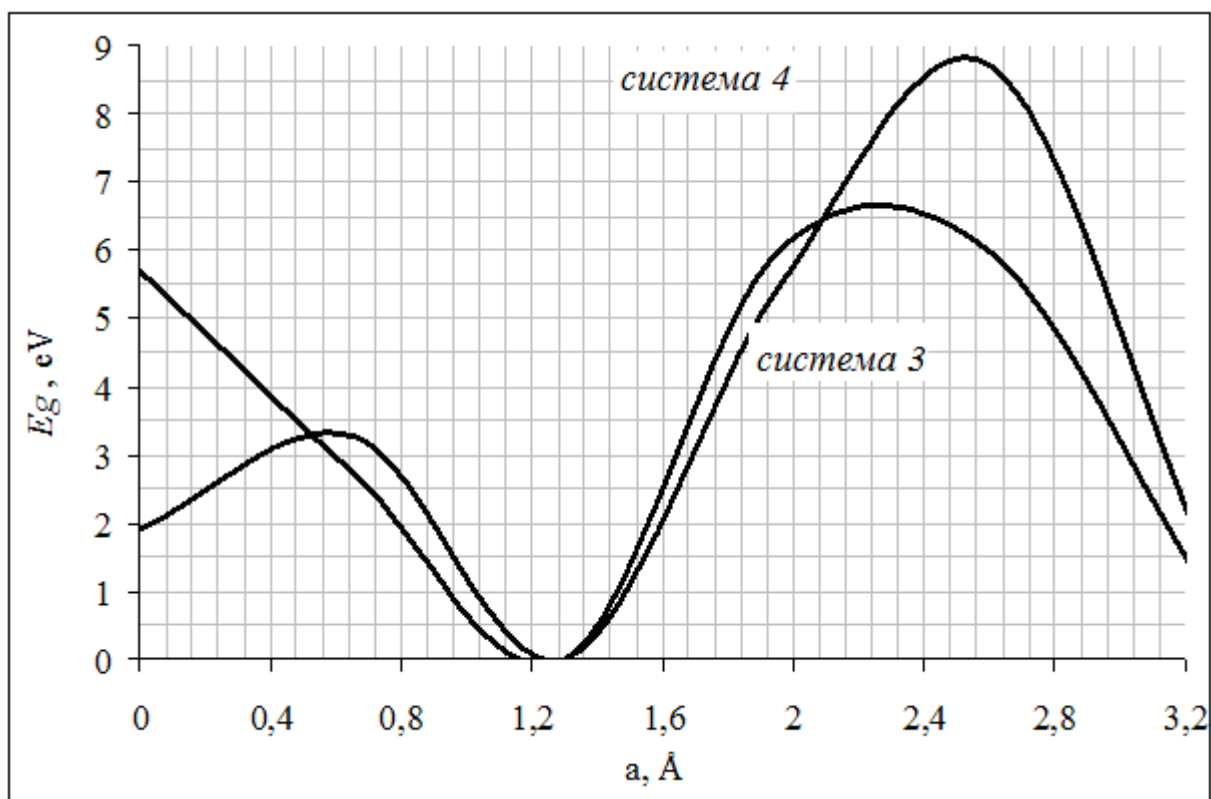


Рис.3.36. Залежності ширини забороненої зони від зсуву фрагмента ZnO по листу оксиду графену

Щодо провідних властивостей досліджуваних структур, то вони визначалися із аналізу величин забороненої зони, що наводяться в таблицях 3.13–3.16 та відображаються на графіках рис.3.35, 3.36. Видно, що ширина забороненої зони чутлива до орієнтації ZnO як відносно площини графену, так і оксиду графену, – при певному розташуванні компонентів гібридної структури вона зникає.

Висновки до розділу 3

1. Методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, використовуючи авторський 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 Cu, графену та графеноподібного ZnO.

2. Визначено, що досить велика заборонена зона (0,082 eV) у наноструктурі тільки з вуглецевих нанотрубок, що були затиснуті 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 Cu 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. Вивчено 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.

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 до графену.

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

ВИСНОВКИ

1. Традиційні матеріали мають обмеження за своїми властивостями, тому в матеріалознавстві спостерігається рух у бік створення "гібридів" – матеріалів, що складаються з декількох, часто абсолютно різнорідних компонентів, які дають комбінацію потрібних властивості в новому створеному матеріалі. 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 цілий спектр додаткових властивостей.

2. Гібридні матеріали – це матеріали, отримані за рахунок взаємодії хімічно різних складових (компонентів), найчастіше органічних і неорганічних, які формують певну, просторову структуру, що відрізняється від структур вихідних реагентів.

3. Складові гібридних наноструктур такі, як графен, нанокристалічна целюлоза, поліпарафенілен та графеноподібний ZnO, дають нові можливості для створення багатофункціональних новітніх пристроїв з насамперед заданими електронними властивостями.

4. Наведено алгоритм визначення основних станів електронної системи гібридних структур за допомогою самоузгодженого рішення рівнянь Кона-Шема, що застосований у дисертаційному дослідженні. Пояснено ідею суперрешіткового підходу, що обґрунтовує перехід обчислень у простір Фур'є, наведено вирази для розрахунку енергетичного спектру валентних електронів, повної енергії системи, величини зарядів на остовах атомів.

5. Зроблено оцінку достовірності обчислень авторським програмним засобом шляхом виконання контрольних розрахунків розподілу електронної густини та зарядів на іонних остовах атомів волокна наноцелюлози.

6. Методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, використовуючи авторський

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 Cu, графену та графеноподібного ZnO.

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

8. Розраховано 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 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.

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

10. Вивчено 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.

11. 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 до графену.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R. Xiong. Naturally-derived biopolymer nanocomposites: Interfacial design, properties and emerging applications/ R. Xiong, A. Grant, Sh. Zhang// Materials Science and Engineering R Reports. – 2018. - 125:1. – URL: https://www.researchgate.net/publication/323494107_Naturally_derived_biopolymer_nanocomposites_Interfacial_design_properties_and_emerging_applications
2. Ab initio Calculation: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
3. Sh. Zhang. Directed Assembly of Hybrid Nanomaterials and Nanocomposites/ Sh. Zhang, C. I. Pelligra, X. Feng, and Chinedum O. Osuji// Adv. Mater. – 2018. – Vol. 30 (18). – P. 1705794. - URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201705794>
4. A. Mahmud. Integration of organic/inorganic nanostructured materials in a hybrid nanogenerator enables efficacious energy harvesting via mutual performance enhancement/ A. Mahmud, A. A. Khan, Sh. Islam, P. Voss, D. Ban// Nano Energy. – 2019. – Vol. 58. – P. 112-120. - URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285519300321?via%3Dihub>
5. Z. L. Wang, W. Wu, Nanotechnology-Enabled Energy Harvesting for Self Powered Micro/Nanosystems, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 11700 – 11721. <https://doi.org/10.1002/anie.201201656>.
6. F. R. Fan, W. Tang, Z. L. Wang, Flexible Nanogenerators for Energy Harvesting and SelfPowered Electronics, Adv. Mater. 28 (2016) 4283–4305. <https://doi.org/10.1002/adma.201504299>.
7. H. Askaria, E. Hashemia, A. Khajepoura, M.B. Khamesee, Z.L. Wang, Towards selfpowered sensing using nanogenerators for automotive systems, Nano Energy 53 (2018) 1003–1019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.032>.
8. Y. Suab, X. Wena, G. Zhua, J. Yang, J. Chen, P. Bai, Z. Wu, Y. Jiang, Z. L. Wang, Hybrid triboelectric nanogenerator for harvesting water wave energy and

as a self-powered distress signal emitter, *Nano Energy* 9 (2014), 186–195.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.07.006>.

9. J. A. Paradiso, T. Starner, Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics, *IEEE Pervasive Computing*, 4 (2005) 18-27.
<https://doi.org/10.1109/MPRV.2005.9>.

10. C. Thomas, M. Greenstone, C. R. Knittel, Will We Ever Stop Using Fossil Fuels?, *Journal of Economic Perspectives* 30 (2016) 117-138.
<https://doi.org/10.1257/jep.30.1.117>.

11. S. R. Anton, H. A. Sodano, A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006), *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 1-21.
<https://doi.org/10.1088/09641726/16/3/R01>.

12. X. Wang, Piezoelectric nanogenerators—Harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale, *Nano Energy* 1 (2012) 13–24.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.09.001>.

13. J. Briscoe, S. Dunn, Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters, *Nano Energy* 14 (2015) 15–29.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.059>.

14. Z. L. Wang, G. Zhu, Y. Yang, S. Wang, C. Pan, Progress in nanogenerators for portable electronics, *Materials Today*, 15 (2012) 532-543.
[https://doi.org/10.1016/S13697021\(13\)70011-7](https://doi.org/10.1016/S13697021(13)70011-7).

15. Z. L. Wang, J. Chen, L. Lin, Progress in triboelectric nanogenerators as a new energy technology and self-powered sensors, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2250-2282. <https://doi.org/10.1039/C5EE01532D>.

16. R. Hinchet, W. Seung, S.-W. Kim, Recent Progress on Flexible Triboelectric Nanogenerators for Self-Powered Electronics, *Chem Sus Chem* 8 (2015) 2327 –2344. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403481>.

17. Z. L. Wang, Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors – Principles, problems and perspectives, *Faraday Discuss.* 176 (2014) 447-458. <https://doi.org/10.1039/C4FD00159A>.

18. M. Ma, Z. Kang, Q. Liao, Q. Zhang, F. Gao, X. Zhao, Z. Zhang, Y.

Zhang, Development, applications, and future directions of triboelectric nanogenerators, *Nano Res.* 11 (2018) 2951–2969. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-1997-9>.

19. Z. L. Wang, T. Jiang, L. Xu, Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks, *Nano Energy* 39 (2017) 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.035>.

20. M. Faustini. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications/ M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, and C. Sanchez// *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 28, Iss. 27. – P. 1704158. - <https://doi.org/10.1002/adfm.201704158>

21. A. Antonacci, V. Scognamiglio, Photosynthesis-based hybrid nanostructures: electrochemical sensors and photovoltaic cells as case studies// *Trends in Analytical Chemistry.* – 2019. – Vol. 115. – P. 100-109 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.001>

22. C. Tan, J. Chen, X. J. Wu, & H. Zhang. Epitaxial growth of hybrid nanostructures// *Nature Reviews Materials.* – 2018. - № 3. – P. 17089

23. Kumar, V., Kim, K. H., Kumar, P., Jeon, B. H., & Kim, J. C. Functional hybrid nanostructure materials: Advanced strategies for sensing applications toward volatile organic compounds// *Coordination Chemistry Reviews.* – 2017. - № 342. P. 80-105. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.04.006>

24. Y. Li, L. Zhu, Y. Guo, H. Song, Z. Lou, & Z. Ye. A new type of hybrid nanostructure: complete photo-generated carrier separation and ultrahigh photocatalytic activity// *Journal of Materials Chemistry A.* - 2014.- № 34. P. 14245-14250 <https://doi.org/10.1039/C4TA02739F>

25. M.S. Saveleva, K. Eftekhari, A. Abalymov, TEL Douglas, D. Volodkin, B.V. Parakhonskiy and A.G. Skirtach Hierarchy of Hybrid Materials—The Place of Inorganics-in-Organics in it, Their Composition and Applications// *Front. Chem.* – 2019. - 7:179. doi: 10.3389/fchem.2019.00179

26. C. Draxl. Organic/Inorganic Hybrid Materials: Challenges for ab Initio Methodology / C. Draxl, D. Nabok, and K. Hannewald// *Accounts of Chemical*

Research. – 2014. - <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar500096q>

27. Z. L. Wang, L. Lin, J. Chen, S. Niu, Y. Zi, *Triboelectric Nanogenerators, Green Energy and Technology*, Springer, Berlin, Germany, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-40039-6>.

28. Y. Yang, Z. L. Wang, Hybrid energy cells for simultaneously harvesting multi-types of energies// *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 14. – P. 245–256. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.058>.

29. Zhang, S., Geryak, R., Geldmeier, J., Kim, S., & Tsukruk, V. V.. Synthesis, assembly, and applications of hybrid nanostructures for biosensing// *Chemical reviews*. - 2017. - 117(20), 12942-13038.

30. Govorov, A.O., Carmeli, I. Hybrid structures composed of photosynthetic system and metal nanoparticles: plasmon enhancement effect// *Nano letters*. – 2007. - 7(3), 620-625. <https://doi.org/10.1021/nl062528t>

31. Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., & Wilson, G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification// *Analytical Letters*. – 2001. - 34(5), 635-659. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(01\)00115-4](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(01)00115-4)

32. Adnan, M. M., Dalod, A. R. M., Balci, M. H., Glaum, J., and Einarsrud, M. A. (2018). In situ synthesis of hybrid inorganic-polymer nanocomposites // *Polymers* 10:1129. doi: 10.3390/polym10101129

33. Rand, B. P.; Burk, D. P.; Forrest, S. R. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Phys. Rev. B* 2007, 75, No. 115327.

34. Hummer, K.; Puschnig, P.; Ambrosch-Draxl, C. Ab initio study of anthracene under high pressure. *Phys. Rev. B* 2003, 67, No. 184105.

35. Ruiz, V. G.; Liu, W.; Zojer, E.; Scheffler, M.; Tkatchenko, A. Density-functional theory with screened van der Waals interactions for the modeling of hybrid inorganic/organic systems. *Phys. Rev. Lett.* 2012, 108, No. 146103.

36. Tkatchenko, A.; Romaner, L.; Hofmann, O. T.; Zojer, E.; Ambrosch-Draxl, C.; Scheffler, M. Van der Waals interactions between organic adsorbates and at organic/inorganic interfaces. *MRS Bull.* 2010, 35, 435–442.

37. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.* 2007, 107, 926–952
38. Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., and Mai, Y. W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Compos. Part B Eng.* 39, 933–961. doi: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002
39. Niazov-Elkan, A., Weissman, H., Dutta, S., Cohen, S. R., Iron, M. A., Pinkas, I., et al. (2018). Self-assembled hybrid materials based on organic nanocrystals and carbon nanotubes. *Adv. Mater.* 30:1705027. doi: 10.1002/adma.201705027
40. Wang, Y. X., Ma, R. L., Hu, K. S., Kim, S. H., Fang, G. Q., Shao, Z. Z., et al. (2016). Dramatic enhancement of graphene oxide/silk nanocomposite membranes: increasing toughness, strength, and young's modulus via annealing of interfacial structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 24962–24973. doi: 10.1021/acsami.6b08610
41. Xia, K., Zhan, H. F., and Gu, Y. T. (2017). “Graphene and Carbon Nanotube Hybrid Structure: A Review,” in 2016 Iutam Symposium on Nanoscale Physical Mechanics, ed. W. Guo (Nanjing), 21, 94–101. doi: 10.1016/j.piutam.2017.03.042
42. Zhu, C. Z., Guo, S. J., Zhai, Y. M., and Dong, S. J. (2010). Layer-by-layer self-assembly for constructing a graphene/platinum nanoparticle three-dimensional hybrid nanostructure using ionic liquid as a linker. *Langmuir* 26, 7614–7618. doi: 10.1021/la904201j
43. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52, 5–25. doi: 10.1016/j.polymer.2010.11.042
44. Hu, K. S., and Chung, D. D. L. (2011). Flexible graphite modified by carbon black paste for use as a thermal interface material. *Carbon N.Y.* 49, 1075–1086. doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.058

45. Kulkarni, D. D., Choi, I., Singamaneni, S., and Tsukruk, V. V. (2010). Graphene oxide-polyelectrolyte nanomembranes. *ACS Nano* 4, 4667–4676. doi: 10.1021/nn101204d
46. Cheng, C., Li, S., Thomas, A., Kotov, N. A., and Haag, R. (2017). Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications. *Chem. Rev.* 117, 1826–1914. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00520
47. Gunther, D., LeBlanc, G., Prasai, D., Zhang, J. R., Cliffler, D. E., Bolotin, K. I., Jennings, G. K. (2013) Photosystem I on graphene as a highly transparent, photoactive electrode. *Langmuir*, 29(13), 4177-4180. [https://doi.org/ 10.1021/la305020c](https://doi.org/10.1021/la305020c)
48. Zhang, H., Carey, A. M., Jeon, K. W., Liu, M., Murrell, T. D., Locsin, J., Lin, S., Yan, H., Woodbury, N., Seo, D. K. (2017) A highly stable and scalable photosynthetic reaction center graphene hybrid electrode system for biomimetic solar energy transduction// *Journal of Materials Chemistry A*, 5(13), 6038-6041. <https://doi.org/10.1039/C6TA10458D>
49. Pankratova, G., Pankratov, D., Di Bari, C., Goñi-Urtiaga, A., Toscano, M. D., Chi, Q., Pita, M., Gorton, L., De Lacey, A. L. (2018) Three-Dimensional Graphene Matrix-Supported and Thylakoid Membrane-Based High-Performance Bioelectrochemical Solar Cell. *ACS Applied Energy Materials*, 1(2), 319-323. <https://doi.org/10.1021/acsaem.7b00249>
50. Feifel, S. C., Stieger, K. R., Lokstein, H., Lux, H., Lisdat, F. (2015). High photocurrent generation by photosystem I on artificial interfaces composed of π -system-modified graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(23), 12188-12196. <https://doi.org/10.1039/C5TA00656B>
51. Pankratov, D., Pankratova, G., Dyachkova, T. P., Falkman, P., Åkerlund, H. E., Toscano, M. D., Chi, Q., Gorton, L. (2017) Supercapacitive Biosolar Cell Driven by Direct Electron Transfer between Photosynthetic Membranes and CNT Networks with Enhanced Performance. *ACS Energy Lett.*, 2, 2635–2639. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00906>

52. R. Xiong. Ultrarobust Transparent Cellulose Nanocrystal-Graphene Membranes with High Electrical Conductivity/ Rui Xiong, Kesong Hu, Anise M. Grant, Ruilong Ma, Weinan Xu, Canhui Lu, Xinxing Zhang, Vladimir V. Tsukruk// *Advanced Materials*. – 2015. - Volume 28, Issue 7. – P. 1501–1509. DOI: 10.1002/adma.201504438

53. Calkins, J. O., Umasankar, Y., O'Neill, H., Ramasamy, R. P. (2013) High photoelectrochemical activity of thylakoid-carbon nanotube composites for photosynthetic energy conversion. *Energy Environ. Sci.* 6, 1891-1900. <https://doi.org/10.1039/C3EE40634B>

54. Bunea, A. I., Heiskanen, A., Pankratova, G., Tesei, G., Lund, M., Åkerlund, H. E., Leech, D., Larsen, N.B., Keller, S.S., Gorton, L., Emnéus, J. (2018) Micropatterned Carbon-on-Quartz Electrode Chips for Photocurrent Generation from Thylakoid Membranes. *ACS Applied Energy Materials*. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00500>

55. Chen, G., Chen, T., Hou, K., Ma, W., Tebyetekerwa, M., Cheng, Y., ... Zhu, M. (2018). Robust, hydrophilic graphene/cellulose nanocrystal fiber-based electrode with high capacitive performance and conductivity. *Carbon*, 127, 218–227. doi:10.1016/j.carbon.2017.11.012

56. D.S. Yu, K.L. Goh, H. Wang, L. Wei, W.C. Jiang, Q. Zhang, et al., Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube-graphene fibres for capacitive energy storage, *Nat. Nanotechnol.* 9 (7) (2014) 555e562.

57. Y.L. Shao, M.F. El-Kady, L.J. Wang, Q.H. Zhang, Y.G. Li, H.Z. Wang, Graphenebased materials for flexible supercapacitors, *Chem. Soc. Rev.* 44 (11) (2015) 3639e3665.

58. N. Li, Z.P. Chen, W.C. Ren, F. Li, H.M. Cheng, Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109 (43) (2012) 17360e17365.

59. A. Ramadoss, K.Y. Yoon, M.J. Kwak, S.I. Kim, S.T. Ryu, J.H. Jang, Fully flexible, lightweight, high performance all-solid-state supercapacitor based on 3dimensional-graphene/graphite-paper, *J. Power Sources* 337 (2017) 159e165.

60. M. Sawangphruk, P. Srimuk, P. Chiochan, A. Krittayavathananon, S. Luanwuthi, J. Limtrakul, High-performance supercapacitor of manganese oxide/reduced graphene oxide nanocomposite coated on flexible carbon fiber paper, *Carbon* 60 (2013) 109e116.
61. F.C. Meng, W.B. Lu, Q.W. Li, J.H. Byun, Y. Oh, T.W. Chou, Graphene-based fibers: a review, *Adv. Mater.* 27 (35) (2015) 5113e5131.
62. W.D. Yu, W.R. Lin, X.F. Shao, Z.X. Hu, R.C. Li, D.S. Yuan, High performance supercapacitor based on Ni₃S₂/carbon nanofibers and carbon nanofibers electrodes derived from bacterial cellulose, *J. Power Sources* 272 (2014) 137e143.
63. Z.L. Dong, C.C. Jiang, H.H. Cheng, Y. Zhao, G.Q. Shi, L. Jiang, et al., Facile fabrication of light, flexible and multifunctional graphene fibers, *Adv. Mater.* 24 (14) (2012) 1856e1861.
64. L.B. Liu, Y. Yu, C.S. Yan, K. Li, Z.J. Zheng, Wearable energy-dense and powerdense supercapacitor yarns enabled by scalable graphene-metallic textile composite electrodes, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7260.
65. S.H. Chen, W.J. Ma, Y.H. Cheng, Z. Weng, B. Sun, L. Wang, et al., Scalable nonliquid-crystal spinning of locally aligned graphene fibers for highperformance wearable supercapacitors, *Nano Energy* 15 (2015) 642e653.
66. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, Volume 35, Issue 3, 2010, Pages 357-401. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003
67. S. V. Ahir, Y. Y. Huang, E. M. Terentjev. Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials. *Polymer*, Volume 49, Issue 18, 2008, Pages 3841-3854. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.005>
68. X. Sun, H. Sun, H. Li, and H. Peng. Developing polymer composite materials: Carbon nanotubes or graphene? *Advanced Materials*, Volume 25, Issue 37, 2013, Pages 5153-5176. DOI: 10.1002/adma.201301926
69. B. L. Wardle, D. S. Saito, E. J. Garcia, A. J. Hart, R. G. de Villoria, and

E. A. Verploegen. Fabrication and characterization of ultrahigh-volume-fraction aligned carbon nanotube-polymer composites. *Advanced Materials*, Volume 20, Issue 14, 2008, Pages 2707-2714. DOI: 10.1002/adma.200800295

70. Y. Y. Huang and E. M. Terentjev. Tailoring the electrical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Advanced Functional Materials*, Volume 20, Issue 23, 2010, Pages 4062-4068. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000861>

71. D. Fragouli, A. Das, C. Innocenti, Y. Guttikonda, S. Rahman, L. Liu, V. Caramia, C. M. Megaridis, A. Athanassiou. Polymeric films with electric and magnetic anisotropy due to magnetically assembled functional nanofibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Volume 6, Issue 6, 2014, Pages 4535-4541. <https://doi.org/10.1021/am500335u>

72. G. Pal and S. Kumar. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube-polymer composites. *Progress in Aerospace Sciences*, Volume 80, 2016, Pages 33-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.paerosci.2015.12.001>

73. L. Mishnaevsky Jr., G. Dai, Hybrid and hierarchical nanoreinforced polymer composites: computational modelling of structure-properties relationships, *Compos. Struct.* 117 (2014) 156–168. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.06.027>

74. Y. Cui, S. Kumar, B.K. Rao, D. Van Houcke, Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites // *RSC Advances*. - 2015. – Vol. 5. – P. 63669-63690. DOI:10.1039/C5RA10333A

75. E. Elacqua. Synthesis and folding behaviour of poly(p-phenylene vinylene)-based β -sheet polychromophores / E. Elacqua, G. T. Geberth, D. A. Vanden Bout and M. Weck // *Chem. Sci.*. - 2019. – Vol. 10. – P. 2144-2152. DOI: 10.1039/C8SC05111A

76. M. R. Buchmeiser. Structure evolution in all-aromatic, poly (p-phenylene-vinylene)-derived carbon fibers / M. R. Buchmeiser, E. Muks, R. Schowner, E. Frank, U. Hageroth, S. Henzler, J. Spörl, A. Ota, R. Beyer, A. Müller // *Carbon*. – 2019. – Vol. 144. - Pages 659-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.096>

77. M. Chen. Plasmonic nanoparticle-embedded poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanofibrous composite films for solar steam generation / M. Chen, Y. Wu, W. Song, Y. Mo, X. Lin, Q. He and B. Guo // *Nanoscale*. - 2018. - Iss. 10. - P. 6186-6193. DOI: 10.1039/C8NR01017J

78. S. Inal. Conjugated Polymers in Bioelectronics / S. Inal, J. Rivnay, A. O. Suiu, G. G. Malliaras, I. McCulloch // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 51 (6). – P. 1368-1376. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00624>

79. Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications // *J. Phys. Condens. Matter*. - 2004. - Vol. 16. – P. 829–858. doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01

80. Fan, Z.; Lu, J.G. Zinc oxide nanostructures: Synthesis and properties. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2005. – Vol. 5. – P. 1561–1573.

81. S. Acquaviva, E. D'Anna and M.L. De Giorgi. Atomic and molecular emissions of the laser-induced plasma during zinc and zinc oxide target ablation // *Journal of Applied Physics*. – 2007. - Vol. 102. P. 073109. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2786711>

82. H. Q. Ta. Graphene-Like ZnO: A Mini Review / H. Q. Ta, L. Zhao, D. Pohl, J. Pang, B. Trzebicka, B. Rellinghaus, D. Pribat, T. Gemming, Z. Liu, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli // *Crystals*. – 2016. – Vol. 6, 100. doi:10.3390/cryst6080100

83. Claeysens, F.; Freeman, C.L.; Allan, N.L.; Sun, Y.; Ashfold, M.N.R.; Harding, J.H. Growth of ZnO thin films-experiment and theory. // *Journal of Materials Chemistry*– 2005. – Vol. 15. – P. 139–148. DOI: 10.1039/B414111C

84. Tusche, C.; Meyerheim, H.L.; Kirschner, J. Observation of depolarized ZnO(0001) mono-layers: Formation of unreconstructed planar sheets // *Physical Review Letters*. – 2007. - Vol. 99, Iss. 2. – P. 026102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.026102>

85. Tu, Z.C.; Hu, X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, Iss. 3. - P. 035434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035434>

86. Topsakal, M.; Cahangirov, S.; Bekaroglu, E.; Ciraci, S. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures // *Physical Review B*. – 2009. - Vol. 80, Iss. 23. – P. 235119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235119>
87. Guo, H.; Zhao, Y.; Lu, N.; Kan, E.; Zeng, X.C.; Wu, X.; Yang, J. Tunable magnetism in a nonmetal-substituted ZnO mono-layer: A first-principles study // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – Vol. 116. P. 11336–11342. <https://doi.org/10.1021/jp2125069>
88. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
89. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
90. Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
91. Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. (1982). Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>
92. Ihm, J., Zunger, A., & Cohen, M. L. (1979). Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(21), 4409. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/12/21/009>
93. Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045. URL: http://karin.fq.uh.cu/~lmc/ref/old/RMP_v064_p1045.pdf
94. Makov, G., Shah, R., & Payne, M. C. (1996). Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems. *Physical Review B*, 53(23), 15513. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.15513>

95. Chadi, D. J., & Cohen, M. L. (1973). Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 8(12), 5747. [https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.8.5747](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747)
96. Joannopoulos, J. D., & Cohen, M. L. (1973). Electronic properties of complex crystalline and amorphous phases of Ge and Si. I. Density of states and band structures. *Physical Review B*, 7(6), 2644. [https://doi.org/ 10.1103/PhysRevB.7.2644](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.2644)
97. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188. [https://doi.org/ 10.1103/ PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188)
98. Evarestov, R. A., & Smirnov, V. P. (1983). Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. *Physica status solidi (b)*, 119(1), 9-40. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221190102>
99. Alfred D. French. Electron (charge) density studies of cellulose model// *Cellulose*. - 2014. – Vol. 21(2). - DOI 10.1007/s10570-013-0042-0
100. James A. Kaduk, Thomas N. Blanton. An improved structural model for cellulose II// *Powder Diffraction*. – 2013. - Volume 28, Issue 3. - P. 194-199. <https://doi.org/10.1017/S0885715613000092>
101. C. D. Simão. Optical and mechanical properties of nanofibrillated cellulose: towards a robust platform for next generation green technologies/ C. D. Simão, J. S. Reparaz, M. R. Wagner, B. Graczykowski, M. Kreuzer, Y. B. Ruiz-Blanco, Y. García, J.-M. Malho, A. R. Goñi, J. Ahopeltoc and C. M. Sotomayor Torres// *Carbohydr Polym*. - 2015. – Vo. 126:40-6. - doi: 10.1016/ j.carbpol. 2015.03.032.
102. Sh. Liu. Poly(p-phenylene terephthalamide)/carbon nanotube composite membrane: Preparation via polyanion solution method and mechanical property enhancement / Sh. Liu, G. Luo, F. Wei // *Composites Science and Technology*. – 2015. – Vol. 118. - Pages 135-140. – URL: [https://doi.org/ 10.1016/ j.compscitech.2015.09.002](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.09.002)
103. Maha 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

104. 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>

105. J. Chen. Recent Advances in Carbon Nanotube-Polymer Composites/ J. Chen, L. Yan // *Advances in Materials.* – 2017. - Vol. 6, No. 6. - pp. 129-148. doi: 10.11648/j.am.20170606.14

106. G. Mittal. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites / G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S. J. Park, W. R. Lee // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* – 2015. – Vol. 21. - Pages 11-25. - <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.022>

107. G. Chen. Robust, hydrophilic graphene/cellulose nanocrystal fiber-based electrode with high capacitive performance and conductivity / G. Chen, T. Chen, K. Hou, W. Ma, M. Tebyetekerwa, Y. Cheng, W. Weng, M. Zhu // *Carbon.* – 2018. – Vol. 127. – P. 218 – 227. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.012>

108. 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>

109. 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. - <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X15300094>

110. 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>

111. A. N. Fouda. Photo-Response of Functionalized Self-Assembled Graphene Oxide on Zinc Oxide Heterostructure to UV Illumination / 9. 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](https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-015-1221-8)

112. A. J. Gimenez. ZnO–Cellulose Composite for UV Sensing / A. J. Gimenez, J. M. Yáñez-Limón, and J. M. Seminario // IEEE Sensors journal. – 2013. - Vol. 13, No. 4. – P. 1301 – 1306. DOI 10.1109/JSEN.2012.2231067

113. A. J. Gimenez, J. M. Yáñez-Limon, and J. M. Seminario, “Paper-based photoconductive infrared sensor,” J. Phys. Chem. C, vol. 115, no. 38, pp. 18829–18834, Aug. 2011.

114. A. Kumar. Flexible ZnO–Cellulose Nanocomposite for Multisource Energy Conversion / Ashavani Kumar, Hemtej Gullapalli, Kaushik Balakrishnan, Andres Botello- Mendez, Robert Vajtai, Mauricio Terrones, Pulickel M. Ajayan // Small journal. - 2011. - Vol. 7, Iss. 15. - Pages 2173-2178 [https://doi.org/ 10.1002/sml.201100458](https://doi.org/10.1002/sml.201100458)

115. M. Zheng. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction / Ming Zheng, Peng-Li Wang, Si-Wei Zhao, Yuan-Ru Guo, LiLia Fu-Long Yuan, Qing-Jiang Pan // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 195. – P. 525-533. [https://doi.org/ 10.1016/j.carbpol.2018.05.016](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.016)

116. Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D. J., Gopalakrishnan, C., & Natarajan, T. S. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. // Carbohydrate Polymers. - 2013. – Vol. 97(2). – P. 856-863. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.05.003

117. Azizi, S., Ahmad, M. B., Hussein, M. Z., & Ibrahim, N. A. Synthesis, Antibacterial and Thermal Studies of Cellulose Nanocrystal Stabilized ZnO-Ag

Heterostructure Nanoparticles // *Molecules*. – 2013. – Vol. 18(6). – P. 6269–6280. doi: 10.3390/molecules18066269.

118. Katepetch, C., Rujiravanit, R., & Tamura, H. Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis // *Cellulose*. – 2013. – Vol. 20(3). – P. 1275 - 1292. DOI: 10.1007/s10570-013-9892-8

119. Parui S., Pietrobon L., Ciudad D., Velez S., Sun X., Casanova F., Stoliar P., and Hueso L.E. Gatecontrolled energy barrier at a graphene/molecular semiconductor junction // *Adv. Funct. Mater.* - 2015. – Vol. 25. - P. 2972–2979. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403407>

120. Park H., Chang S., Jean J., Jayce J., Cheng J., Araujo P.T. et al., Graphene cathode-based ZnO nanowire hybrid solar cells // *Nano Lett.* - 2013. – Vol. 13. - P. 233–236. <https://doi.org/10.1021/nl303920b>

121. Hasan K., Sandberg M.O., Nur O., Willander M. Transparent electrodes: ZnO/polyfluorene hybrid LED on an efficient hole-transport layer of graphene oxide and transparent graphene electrode // *Adv. Opt. Mater.* - 2014. – Vol. 2, No. 4. P. 304–308. <https://doi.org/10.1002/adom.201470021>

122. Pan X., Yang M.Q., Xu Y.J. Morphology control defect engineering and photoactivity tuning of ZnO crystals by graphene oxide – a unique 2D macromolecular surfactant // *Phys. Chem.* - 2014. – Vol. 16. - P. 5589–5599. DOI: 10.1039/C3CP55038A

123. Biroju R.K., Tilak N., Rajender G., Dhara S., Giri P.K. Catalyst free growth of ZnO nanowires on graphene and graphene oxide and its enhanced photoluminescence and photoresponse // *Nanotechnol.* - 2015. – Vol. 26. - P. 601–612. DOI: 10.1088/0957-4484/26/14/145601

124. Szabo T., Berkesi O., Forgo P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D. and Dekany I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides // *Chem. Mater.* - 2006. – Vol. 18. - P. 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/cm060258+>

125. Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J. et al., Atomic and

electronic structure of grapheme oxide // Nano Lett. - 2009. – Vol. 9, No 3. - P. 1058–1063. DOI: 10.1021/nl8034256

126. Young S.J., Liu Y.H., Hsiao C.H., Chang S.J., Wang B.C., Kao T.H., Tsai K.S., San-Lein W. ZnObased ultraviolet photodetectors with novel nanosheet structures // IEEE Trans. Nanotechnol. - 2014. – Vol. 13, No 2. - P. 238–247. doi: 10.1186/s11671-015-1221-8

127. Park C., Lee J., Sob H.M., Chang W.S. An ultrafast response grating structural ZnO photodetector with back-to-back Schottky barriers produced by hydro-thermal growth // J. Mater. Chem. - 2015. – Vol. 3. - P. 2737–2746. DOI: 10.1039/C4TC02821J

128. Liu H., Sun Q., Xing J., Zheng Z., Zhang Z., Lu Z., Zhao K. Fast and enhanced broadband photoresponse of a ZnO nanowire array/reduced graphene oxide film hybrid photodetector from the visible to the near-infrared range // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2015. – Vol. 7, No 12. - P. 6645–6646. DOI: 10.1021/am509084r

129. Chang H., Sun Z., Ho K.F., Tao X., Yan F., Kwok W.M., Zheng Z. A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure // Nanoscale. - 2011. – Vol. 3. - P. 258–266. DOI: 10.1039/c0nr00588f

130. Boruah B.D., Ferry D.B., Mukherjee A., Misra A. Few-layer graphene/ZnO nanowires based high performance UV photodetector // Nanotechnol. - 2015. – Vol. 26. - P. 235–237. DOI: 10.1088/0957-4484/26/23/235703

131. Fu X.W., Liao Z.M., Zhou Y.B., Wu H.C., Bie Y.Q., Xu J., Yu D.P. Graphene/ZnO nanowire/graphene vertical structure based fastresponse ultraviolet photodetector // Appl. Phys. Lett. - 2012. – Vol. 100. - P. 223–224. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/ab1e89/meta>

132. Khoa N.T., Kim S.W., Yoo D.H., Cho S., Kim E.J., Hahn S.H. Fabrication of Au/graphene-wrapped ZnO-nanoparticle-assembled hollow spheres with effective photo-induced charge transfer for photocatalysis// ACS Appl. Mater.

Interf. - 2015. – Vol. 7, No. 6. - P. 3524–3528. DOI: 10.1021/acsami.5b00152

133. Fouda A.N., El Basaty A.B. and Eid E.A. Photoresponse of functionalized self-assembled graphene oxide on zinc oxide heterostructure to UV illumination// Nanoscale Res. Lett. - 2016. – Vol. 1. - P. 1–8. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1221-8>

134. Topsakal M., Cahangirov S., Bekaroglu E., and Ciraci S. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures // Phys. Rev. B. - 2009. – Vol. 80. - P. 235119. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.235119>

135. Tusche C., Meyerheim H.L. and Kirschner J. Observation of depolarized ZnO(0001) monolayers: Formation of unreconstructed planar sheets // Phys. Rev. Lett. - 2007. – Vol. 99. - P. 026102 DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.026102>

ДОДАТКИ

Додаток 1

*Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів 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. - 2015. - Т. 13, № 4. - С. 707 – 720. (Фаховий, Scopus) URI: <http://dspace.nbu.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. Zdeschyts & A. G. Lubenets // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - Volume 639, 2016 - Issue 1: 10th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (ICEPOM-10). - P. 39-46. (Фаховий, Scopus) <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254513>
3. R.M. Balabai, A.V. Zdeschchyts, 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. Zdeschchyts. Nanocellulose as the Main Composite Component of Electromechanical Sensors / A. V. Zdeschchyts, 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., Zdeschchyts 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. – 400 с.

7. Balabai R.M. Photonic Crystal with Electrical Properties: Ab initio Calculation / Balabai R.M., Gritsulia D.Yu., Zdeschchyts 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. Zdeschyts, A.G. Lubenets. Spectral and barrier properties of heterocomposites based on poly (para-phenylene) disposed between the doped silicon films // ICEPOM-10 CONFERENCE ABSTRACTS: зб. тез доповідей X міжнародної конференції ICEPOM-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. - 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. Zdeshchyts. Nanocellulose as a Functional Part of Electronic Components: ab initio Diagnostic Calculation / R. M. Balabai, A. V. Zdeshchyts// 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. - 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" (ICEPOM-11) 21-25 травня 2018 року Івано-Франківськ.