

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

Слоистый графен для электроники и энергосберегающих технологий

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 242 группы

направления 03.04.03 Радиопизика

код и наименование направления

физического факультета

наименование факультета

Баркова Павла Валерьевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Слоистый графен считается перспективным наноматериалом для будущих применений во многих областях, таких как электронные устройства, накопители энергии и композитные материалы.

Целью данной работы является исследование электронных свойств и возможности применения модифицированных пленок с двумя монослоями графена.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Построить атомистические модели графен-нанотрубных пленок с нерегулярным распределением нанотрубок, отвечающих данным натурального эксперимента.
2. Рассчитать электронно-энергетические характеристики графен-нанотрубных пленок.
3. Рассчитать вольтамперные характеристики графен-нанотрубных пленок.
4. Исследовать закономерности процесса заполнения графеного наноблистера атомарным водородом и определить предельную концентрацию водорода, запасаемого графеновым наноблистером.

Композитные пленки графен/углеродные нанотрубки являются одним из перспективных наноматериалов. Гибридные композитные пленки представляют собой трубки, лежащие между монослоями графена, параллельно им, ковалентно связанные с графеном или ван-дер-ваальсово. Среди них, в свою очередь, выделяются структуры с параллельным расположением УНТ по отношению друг к другу, шахматным и хаотичным. Существует несколько способов получения таких пленок. Например, в работе [1] было продемонстрировано изготовление тонких композитных пленок на основе графена, ковалентно связанного с УНТ, реализованное путем отжига подложек из меди, покрытых додецил-функционализированными УНТ. Физические свойства композитных пленок графен/УНТ активно изучаются в настоящее время.

Также в настоящее время в рамках мировой индустрии наносистем и материалов решается целый ряд актуальных научно-технологических задач, одной из которых является разработка прорывных энергосберегающих технологий, используемых в различных прикладных сферах. В частности, очень актуальной является задача хранения водорода с высокой плотностью. Прогнозируется, что потенциальными сферами ее применения могут стать создание экологических автомобилей с топливными элементами нового поколения, а также водородная энергетика. Среди разнообразных углеродных низкоразмерных материалов, рассматриваемых в качестве перспективных систем хранения водорода, предпочтение отдается 2D-структурам, в частности графену и его производным, по причине их высокой прочности и адгезионной способности. В частности, в последнее несколько лет интенсивно развивается направление, посвященное экспериментальным и теоретическим исследованиям графеновых наноблистеров. Блистерные структуры представляют собой графеновый слой с ярко выраженными одним или несколькими "островками" неправильной формы, формирующимися в атомной сетке графена. Структуры такого типа образуются на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита или эпитаксиального графена при их обработке атомарным газообразным водородом [2-4].

Однако, не смотря на широкие исследования композитных пленок графен/УНТ и графеновых наноблистеров, об их электронно-энергетических свойствах практически ничего неизвестно.

В **первой главе** содержится описание методов численного моделирования. Метод функционала, базирующийся на подходе сильной связи (DFTB). Используя приближение сильной связи в рамках метода ФЭП, можно получить следующий вид полной энергии многоатомной системы:

$$E_{TOT} = E_{OCC} + E_{SCC} + E_{REP}. \quad (1)$$

Компоненты формулы (1) отвечают, соответственно, за энергию занятых электронных состояний, взаимодействие электронов и энергию отталкивания атомных ядер.

Также использовалась модель реактивной эмпирической связи с межмолекулярным взаимодействием (AIREBO). Моделью AIREBO называется модель, используемая для описания взаимодействия атомов углеродных и углеводородных соединений, с учетом ван-дер-ваальсова и многочастичного (часто называемого торсионным) взаимодействий для тех структур, где эти компоненты вносят существенный вклад. В рамках модели AIREBO потенциальная энергия определяется следующим выражением [5]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{IJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{tors} \right) \quad (2)$$

С целью выявления закономерностей токопереноса были рассчитаны вольт-амперные характеристики для всех рассмотренных моделей композитных пленок графен/УНТ. При расчете токопереноса в структуре использовалась формула Ландауэра-Буттикера [6]:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) dE [f_1(E) - f_2(E)] \quad (3)$$

где $T(E)$ – функция пропускания, которая определяет суммарную квантово-механическую прозрачность проводящей структуры по всем независимым каналам проводимости для электрона, обладающего энергией E ; f_1 и f_2 – функции Ферми-Дирака, которые характеризуют энергетические уровни истока и стока, соответствующие уровню энергии проводящей структуры.

Во **второй главе** содержится описание атомистических моделей графеновых наноблистеров и графен-нанотрубных пленок с нерегулярным распределением нанотрубок.

Графеновый наноблистер представляет собой выпуклый монослой. На рис.1а показана супер-ячейка, где серебряным цветом представлен верхний слой графеновой подложки, а зеленым – блистер из монослоя графена. Супер-

ячейка транслируется в двух направлениях X и Y, размер ячейки 5.5x6.6 нм, соответственно. Высота выпуклости блистера равна 0.9 нм (рис.1б). Наименьшее расстояние 3.2–3.4 Å между блистером и подложкой наблюдается в периферийной части супер-ячейки.

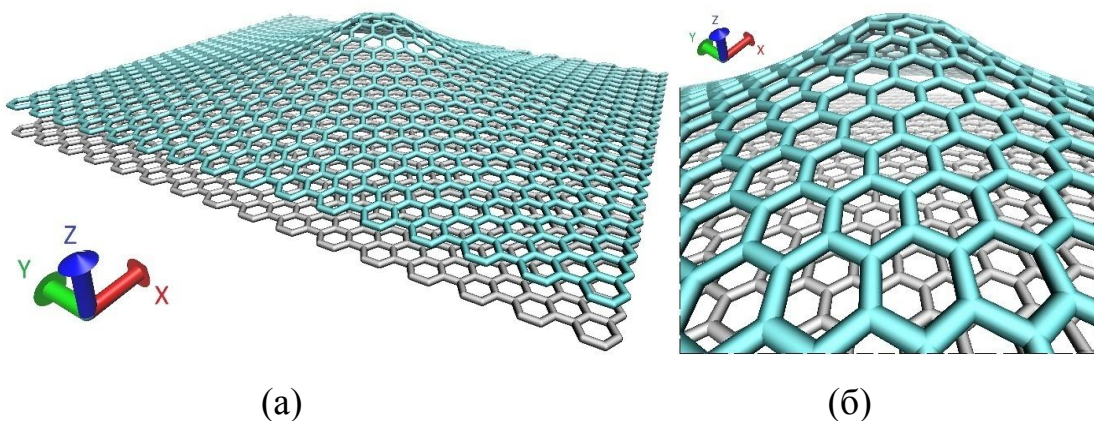


Рис.1. Атомная модель графенового блистера: а) суперячейка; б) кончик графенового пузыря).

В данной работе рассматривается слой параллельных друг другу трубок типа zigzag $(n, 0)$, заключенных между двумя монослоями графена и соединенных с ними ковалентными связями, но расположенных нерегулярно, как показано на рис.2. Рассмотрены нанотрубки с $n = 10 \div 16$ (n изменяется с шагом 1). Расстояние между трубками измерялось в гексагонах (H_1 и H_2) графена между ребрами, участвующими в образовании ковалентных связей (рис. 2).

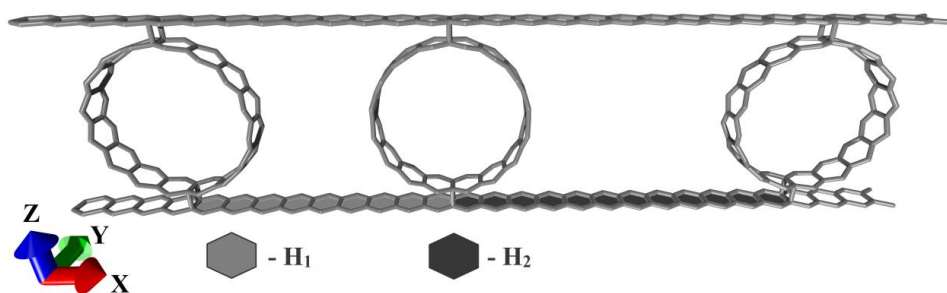


Рис.2. Фрагмент композитной пленки графен/УНТ на основе трубки (16,0) с шагом $H_1=9$ и $H_2=12$.

В третьей главе представлены полученные в данной работе результаты об электронных свойствах и вольтамперных характеристиках графен-нанотрубных пленок. Методом SCC DFTB2 также была рассчитана плотность электронных состояний (DOS). Расчеты проводились в *sp*-базисе. На рисунке 3 представлены графики DOS для композитных пленок с наименьшей и наибольшей по диаметру трубками (10,0) и (16,0). Для них показаны DOS с теми расстояниями H_1/H_2 , которые характеризуются наименьшей и наибольшей энергетической щелью. Наименьшая щель для композитных пленок с (10,0) и (16,0) соответствует разным сочетаниям H_1/H_2 , как и наибольшая. Из рисунка 3 можно увидеть, что уровень Ферми во всех случаях приблизительно одинаков - 4.70 – -4.63 эВ. Щель присутствует в зонной структуре всех исследованных моделей пленок и составляет величину в интервале 0.41 – 0.73 эВ. То есть, независимо от типа проводимости самой нанотрубки, все композитные пленки являются полупроводниками. При этом ширина щели для композитных пленок с трубками (10,0) сужается и составляет величину в интервале 0.56 – 0.73 эВ относительно ширины щели индивидуальных трубок (10,0) равной 0.9 эВ. Ширина щели для индивидуальных трубок (14,0) и (16,0) равна ~0.57 эВ и для композитных пленок с трубками (14,0) и (16,0) ширина щели изменяется в диапазонах 0.43 – 0.61 эВ и 0.43 – 0.62 эВ, соответственно. Для композитных пленок с трубками (12,0) ширина щели уширяется до интервала 0.51 – 0.53 эВ относительно индивидуальных трубок (12,0), которые имеют металлический тип проводимости и ширину щели 0.07 эВ.

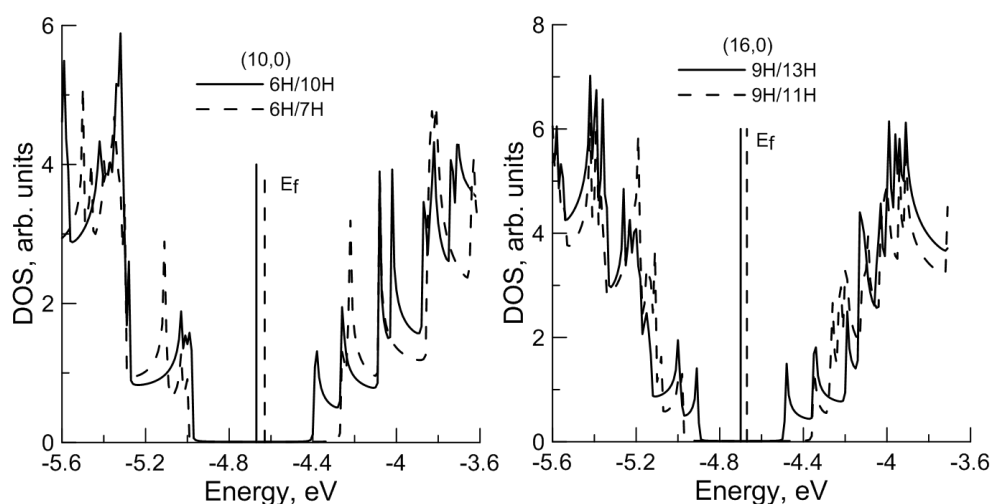


Рис. 3. Графики DOS для композитных пленок с наименьшей и наибольшей по диаметру трубками (10,0) и (16,0).

При расчетах вольт-амперных характеристик ток был направлен вдоль нанотрубок композитных пленок, так как в перпендикулярном направлении ток отсутствует. В результате расчетов были получены семейства вольт-амперных характеристик. На рисунке 4 приведены граничные кривые семейств вольт-амперных характеристик, которые отвечают моделям с минимальным I_{\min} и максимальным I_{\max} значениями тока при напряжении 2 В (шаг напряжения был взят 0.2 В). Для композитных пленок графен/УНТ с трубками (10,0) – I_{\min} (6Н/10Н) = 46,68 μA , I_{\max} (6Н/9Н) = 55,73 μA ; (12,0) – I_{\min} (7Н/9Н) = 56,87 μA , I_{\max} (7Н/10Н) = 62,34 μA ; (14,0) – I_{\min} (8Н/11Н)= 53,21 μA , I_{\max} (8Н/9Н)= 58,45 μA ; (16,0) – I_{\min} (9Н/13Н)= 57,83 μA , I_{\max} (9Н/14Н)= 64,72 μA . Для всех остальных моделей кривые вольт-амперных характеристик находятся в области между граничными кривыми. Также на рисунках показаны вольт-амперные характеристики пленок из соответствующих УНТ. Эти пленки представляют собой слой из нанотрубок, расположенных параллельно и нерегулярно относительно друг друга, на таких же расстояниях, как и в рассмотренных моделях композитных пленок. Кривые вольт-амперных характеристик пленок из УНТ ведут себя по-разному, в зависимости от типа проводимости нанотрубки. Вольт-амперные характеристики пленки из трубок (12,0) резко отличается от других, поскольку трубка (12,0) характеризуется металлическим типом проводимости. Однако, сравнивая все полученные кривые вольт-амперных характеристик видно, что значения тока при напряжении 2В в композитных пленках больше, чем в пленках из нанотрубок.

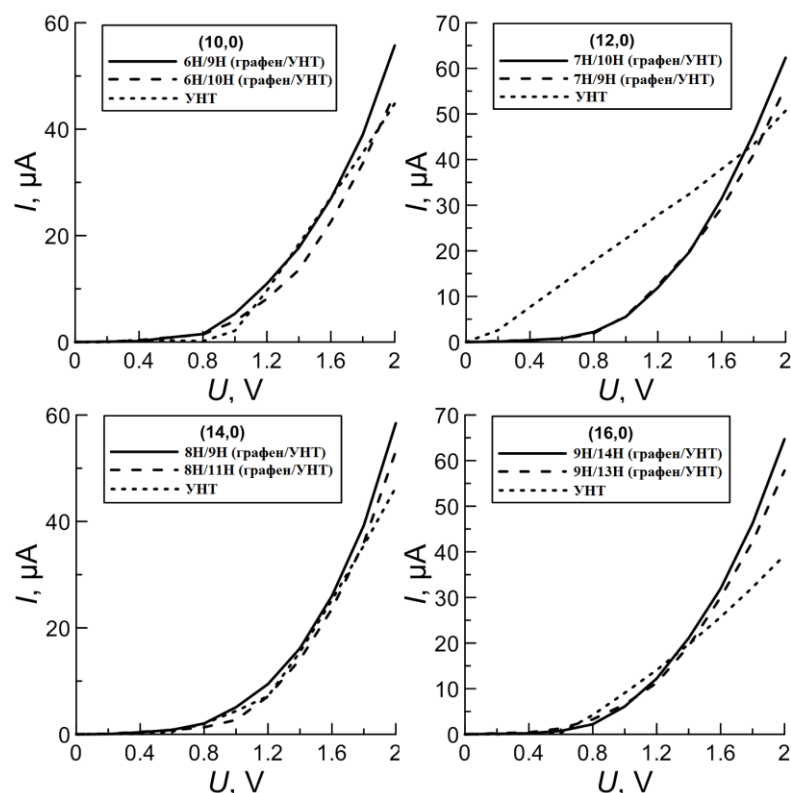


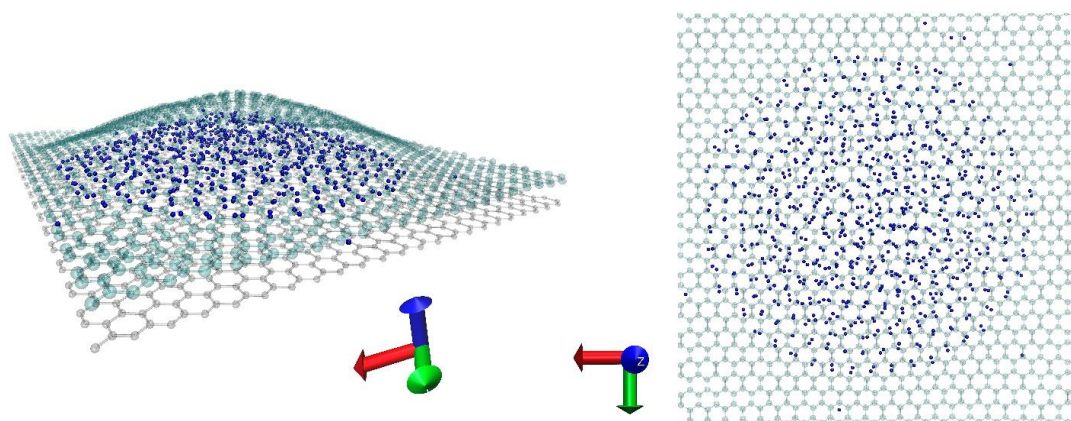
Рис. 4. Граничные кривые семейств вольт-амперных характеристик композитных пленок, которые отвечают моделям с минимальным I_{\min} и максимальным I_{\max} значениями тока при напряжении 2В и вольт-амперные характеристики пленок из нанотрубок.

В четвертой главе представлены полученные в данной работе результаты заполнения графеновых наноблистеров водородом. Далее нами был исследован процесс заполнения блистера атомарным водородом при нормальном давлении и 70-90 К. Как и при формировании атомного каркаса супер-ячейки, применялся на первом этапе метод AIREBO и метод молекулярной динамики, а затем для уточнения конфигурации супер-ячейки использовался метод DFTB. Средняя температура в процессе формирования структуры водородной массы в блистере составляла 77 К.

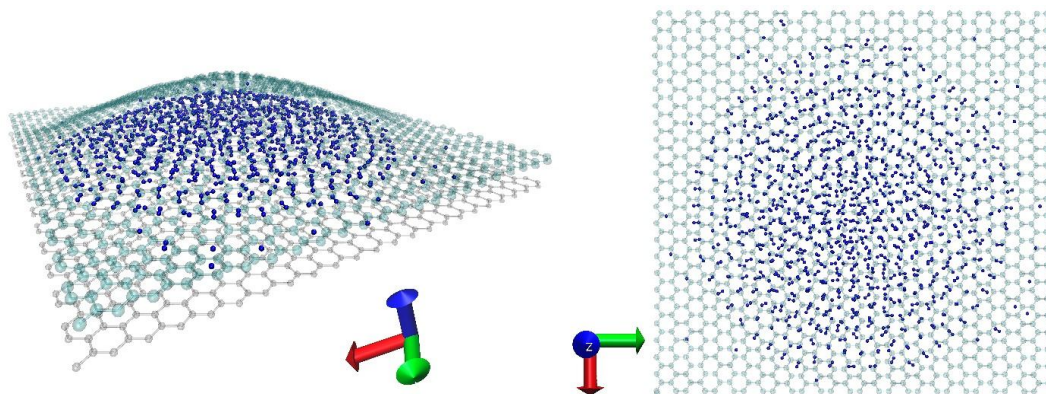
Концентрация атомов водорода увеличивалась в блистере постепенно следующим образом: 1) полость блистера (рис.5а, б) заполнялась определенным небольшим количеством атомарного водорода; 2) проводилась реоптимизация супер-ячейки; 3) определялось оставшееся в блистере количество водорода, его состояние и распределение в блистере. Далее эта процедура из трех этапов

повторялась для большего количества атомарного водорода. Пример заполнения водородом блистера показан рис.5а для концентрации 4.17 Wt% (водород отмечен синим цветом). На этом рисунке представлены два вида 2D-структуры: слева – в перспективе; справа – сверху. Если на начальном этапе внутри полости блистера было расположено хаотично 1200 атомов, после процесса молекулярно-динамической оптимизации осталось 768 атомов. Остальная часть атомов элиминировала сквозь атомный каркас блистера. Анализ распределения водорода показал, что водород сосредоточен преимущественно в центре блистера, в периферийной части (где расстояние между блистером и подложкой 3.2–3.4 Å) находятся всего 1.56 %. Это водород в атомарном виде, когда атомы образовали химические связи с подложкой и блистером. При этом остальная часть водорода перешла в молекулярную фазу, что можно увидеть и на рис.5а.

Далее, как было выше описано, количество атомов водорода в блистере увеличивалось до достижения максимальной плотности. Для данных размеров супер-ячейки и высоты блистера максимальная плотность водорода составила 6.86 Wt% при поверхностной плотности 0.8632 mg/m² (1158 m²/g). Плотность водорода ~5 Wt% была достигнута в [7], где при той же температуре 77 К наблюдалась адсорбция на 0.4347mg/m² (2300m²/g). На рис. 5б представлен вид блистера 6.86 Wt% H (слева – в перспективе, справа – вид сверху). В этом случае количество атомарного водорода составило 3.13%. Часть его – в периферийной области, часть – под куполом блистера зацепилась за атомы каркаса.



а



б

Рис. 5. Хранение водорода в графеновом блистере: а) супер-ячейка с 4,17 мас.% Н-атомов; б) супер-ячейка с 6,86 мас.% Н-атомов (атомы и молекулы водорода отмечены голубыми шариками)

Проведенные численные эксперименты с заполнением блистеров с дефектами каркаса показали, что дефекты не влияют на процесс заполнения водородом. Нами исследована закономерность повышения концентрации Н в зависимости от поверхностной плотности. Обнаружено, что эта закономерность нелинейная, точнее экспоненциальная, как показывает график на рис.6.

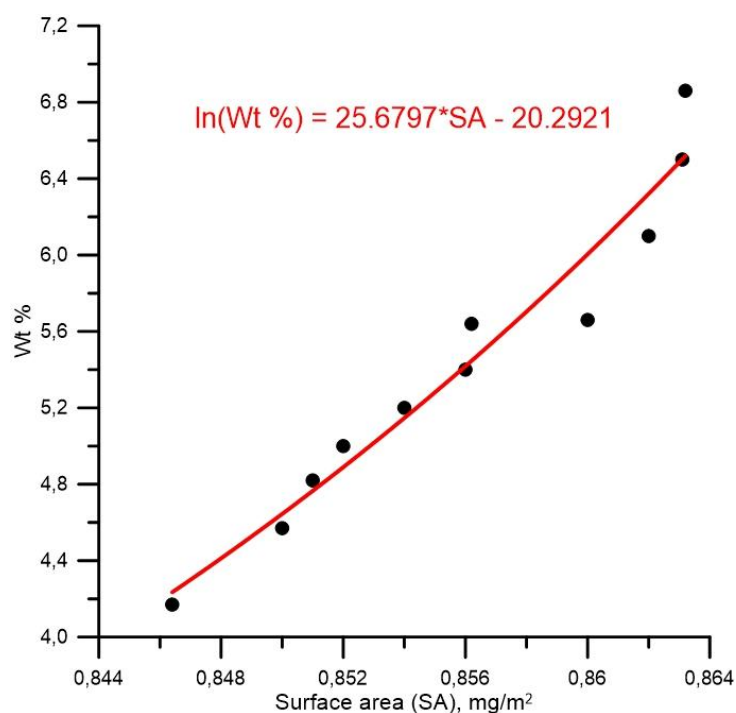


Рис. 6. Объем накопления водорода (мас.%) в зависимости от площади поверхности при температуре 77 К и внешнем давлении 1 Бар.

Заключение

Построены топологические модели композитных пленок графен/УНТ с нерегулярным распределением трубок. Было установлено, что энергетически устойчивые соединения графен–УНТ с ковалентными связями могут образовывать только трубки типа zigzag $(n,0)$ с четным числом n . Также было выявлено, что самой стабильной структурой является пленка с трубкой $(10,0)$ и с шагом расположения $6/8$.

На основе анализа плотности электронных состояний сделан вывод, что композитные пленки графен/УНТ относятся к полупроводникам, поскольку большинство топологических моделей показывают ширину энергетической щели в интервале 0.41 – 0.73 эВ.

Для построенных моделей композитных пленок были рассчитаны семейства вольт-амперных характеристик. Было показано, что значения тока при напряжении 2В в композитных пленках больше по сравнению с пленками из нанотрубок.

В итоге можно заключить, что композитные пленки графен/УНТ могут стать основой для элементной базы полупроводниковых приборов. Для этого композитные пленки обладают, судя по теоретическому прогнозу, всеми необходимыми качествами.

Симулирование процесса заполнения блистера атомарным водородом обнаружило следующее: 1) концентрация (Wt%) атомов Н в блистере растет нелинейно (приблизительно по экспоненциальному закону) с увеличением поверхностной плотности; 2) атомный каркас блистера не разрушается при заполнении его полости водородом, даже при наличии дефектов; 3) при данных размерах блистера предельная плотность атомов Н составляет 6.86 Wt% для $1158 \text{ m}^2/\text{g}$ ($0.8632 \text{ mg}/\text{m}^2$); 4) в процессе заполнения блистера атомарный водород практически весь становится молекулярным.

Таким образом, подобные 2D-матрицы из графеновых матриц являются крайне перспективными для хранения водорода и его транспортировки.

Список литературы

1. Z. Yan, Z. Peng, G. Casillas, J. Lin, C. Xiang, H. Zhou, Y. Yang, G. Ruan, A.-R.O. Raji, E.L.G. Samuel, R.H. Hauge, M.J. Yacaman, J.M. Tour. ACS Nano 8(5), 5061 (2014).
2. Y.S. Nechaev Carbon Nanomaterials, Relevance to the Hydrogen Storage Problem // J. Nano Res. 2011. V. 15. P. 75-93.
3. P. Wang, K.M. Liechti, R. Huang Snap transitions of pressurized graphene blisters // Journal of Applied Mechanics. 2016. V. 83. P. 071002.
4. P. Liao. P. Xu Effect of initial tension on mechanics of adhered graphene blisters // Applied Physics A. 2015. V. 120. N. 4. P. 1503-1509.
5. Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // Journal of Chemical Physics. — 2000. — Vol. 112, no. 14. — P. 6472-6286.
6. Y. Meir, S. Wingreen. Physical Review Letters 68, 2512 (1992).
7. Alexey G.Klechikova, Guillaume Merciera, Pilar Merinob, Santiago Blancob, César Merinob, Alexandr V.Talyzin Hydrogen storage in bulk graphene-related materials // Microporous and Mesoporous Materials, 2015, Volume 210, 1 July 2015, Pages 46-51.