

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

Композитный наноматериал на базе углеродных нанотрубок и графена для гибкой и прозрачной электроники.

Автореферат магистерской работы.

студента(ки) 2 курса 242 группы
направления (специальности) 03.04.03Радиофизика
код и наименование направления (специальности)
физического факультета
наименование факультета, института, колледжа
Асанова Кирилла Романовича
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
зав.кафедрой, д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е. _____
должность, ученая степень ,звание подпись,дата инициалы, фамилия

Консультант

должность, ученая степень, звание подпись, дата инициалы, фамилия
Зав.кафедрой
д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е. _____
ученая степень, звание подпись,дата инициалы, фамилия

Введение: В последние годы большое внимание уделяется синтезу 2D и 3D-композита из нанотрубок и графена, связанных ковалентными связями [1-5]. В свою очередь планарный графен-УНТ композит уже признан очень перспективным для создания на его основе фотодетекторов [4].

Функциональность планарного композита, как и колонного, также обеспечивается ковалентными связями трубок с графеном. В одной из работ [5] показано, что бумагоподобная пленка из чередующихся слоев УНТ и оксидированного графена обладает пониженным электрическим сопротивлением $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ и может быть использована в качестве источника полевой эмиссии электронов с необычайно высокой эффективностью. В частности показано, что пороговое значение напряженности электрического поля для начала автоэлектронной эмиссии составляет 0.55 В/мкм, форм-фактор достигает величины 103, а рабочие токи до 220 мкА с образца.

Большие перспективы применения 2D и 3D-композита из нанотрубок и графена связаны с широкими возможностями их функционализации. Например, при легировании 3D-композита атомами азота и серы можно получить высокоэффективные металло-воздушные батареи [6]. На основе оксидированного 3D-композита прогнозируется конструировать ультрабыстрый компактный накопитель энергии [7]. В планарном композите управление расположением нанотрубок и количеством слоев позволяет контролировать электрические и оптические свойства материала [8]. Модифицированные кремнием слоистые структуры планарного композита позволяют утверждать о новом эффективном материале для элементов солнечных батарей [9].

Актуальность: В настоящее время активно из своих электронных и оптических свойств синтезируются разнообразные покрытия, толщина которых составляет несколько нанометров. Так например использовании бислойного композита перспективно для гибкой прозрачной электроники, в частности для дисплеев.

Исследование состоит : В прогностическом моделировании бислойного композита и изучении физических свойств полученной структуры.

В данной работе решаются следующие задачи.

1) Построение и оптимизация структуры в программном комплексе «KVAZAR», с применением силового поля AIREBO.

2) Реоптимизация структуры супер-ячейки композита (с учетом векторов трансляции) методом DFTB.

3) Расчет зонной структуры в программном комплексе «MIZAR», с применением метода сильной связи.

4) Расчет электродинамических характеристик; таких как проводимость, диэлектрическая проницаемость, коэффициенты отражения и пропускания в оптическом диапазоне длин волн в программном комплексе «MIZAR»

Объектами исследования в работе являлись композиты на углеродных нанотрубках и графена.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемых источников. Во введении обосновывается актуальность работы и формулируется научная новизна. В главе обзорная часть описываются все виды композитов и дается сравнительный анализ. В главе методы приведены способы решения задач. В главе построение атомистической модели бислойно композита приведен разобран метод «лупы», применяемы для построение композита. В главах оптическая проводимость композита и коэффициенты отражения(R) и поглощения(T) бислойно композита приведены характеристики электродинамические характеристики прохождения электромагнитной волны через структуру. В заключение обобщаются закономерности и выводы по результатам исследования.

Основное содержание работы. Объектом исследования являлись

бислойные композиты на базе УНТ Zigzag(10, 0) и Zigzag(10, 0) и расстоянием между ними равными в 10/12 гексагон, суперячейка для одного и случая показана на Рис. 1 .

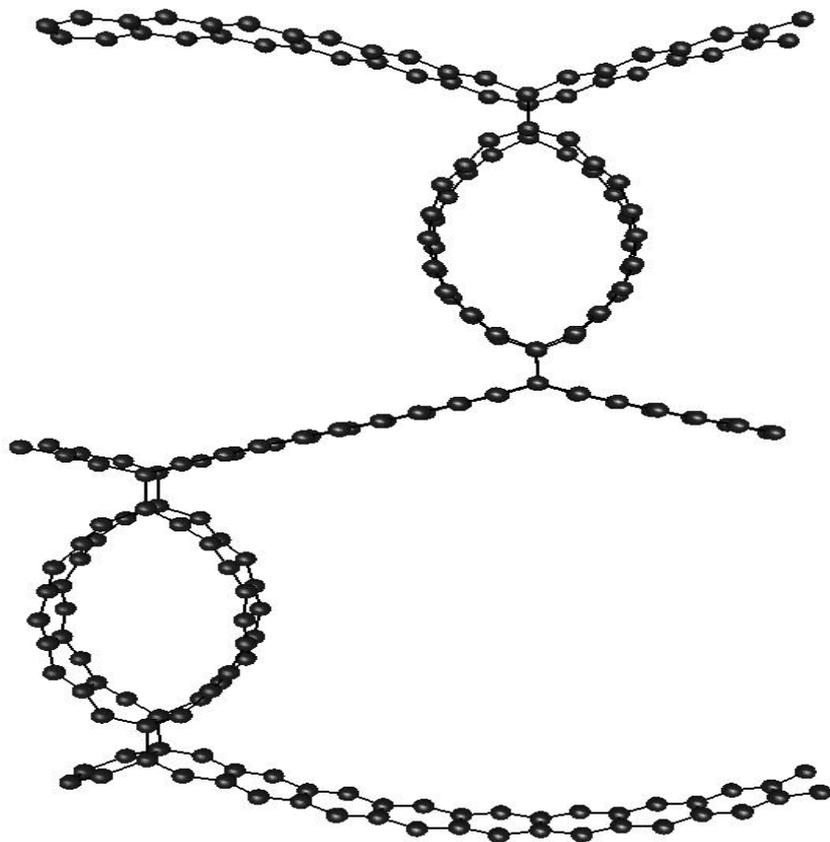


Рис. 1. Супер ячейка для случая Zigzag(10,0) с расстоянием равным в 10 гексагон

В таблице 1. приведены все оптимизированные случаи бислойных композитов и посяитанная энтальпия реакции.

Углеродная нанотрубка	Количество гексагонов между УНТ	Энтальпия, eV	Количество атомов в супер-ячейке
Zigzag(10,0)	10	-3.6908	200
Zigzag (10,0)	12	-5.0137	224
Zigzag (10,0)	14	- 6.4306	248
Zigzag (10,0)	16	-3.9226	272
Zigzag (12,0)	10	-2.5971	216
Zigzag (12,0)	12	-3.9457	240

Таблица 1. Показаны характеристик для всех случаев УНТ.

Как видно из таблицы энтальпия во всех случаях отрицательна, из этого можно сделать вывод что реакция экзотермичекая и структуры при такой конфигурации атомов могут существовать в нормальных условиях

Расчет зонной структуры бислойного композита. Для расчета зонной структуры проходил в программном комплексе “MIZAR” с применением метода сильной связи с параметризацией гамильтониана взятого из DFTB. Производился расчет по траектории через особые точки МГЖКГ ().

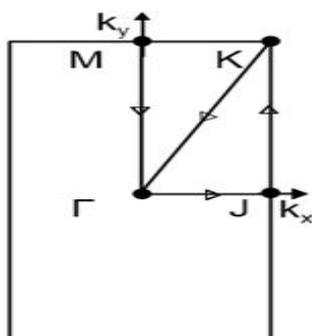


Рисунок 27. Траектория обхода зоны Бриллюэнна

Энергетически наиболее выгодно будет, по нашим оценкам, формирование бислойного композита с трубками (10,0)/(12,0), с периодичностью 10/12/14/16 гексагон для трубок (10,0) и периодичностью 10/12 гексагон – для трубок (12,0). Их формирование экзотермично с энтальпией формирования $H_f < -0.1$ ккал/моль атом. При этом, и бислойных композитов характерна длина ковалентной связи УНТ-графен, равная ~ 0.16 нм. Степень

сжатия у всех трубок приблизительно одинакова и отвечает золотому сечению 1.618. У бислойного композита вектор трансляции вдоль оси Y (вдоль оси трубок) для всех моделей $L_y \sim 0.43$ nm, а вектор L_x вдоль направления X (перпендикулярно трубкам) меняется в зависимости от диаметра трубок и числа гексагонов между ними. Для УНТ (10,0)/(12,0) при шаге 10 гексагон $L_x = 2.40 / 2.46$ nm, при шаге 12 гексагон $L_x = 2.89 / 2.92$ nm, для УНТ (10,0) при шаге 14 гексагон $L_x = 3.43$ nm, а при шаге 16 гексагон $L_x = 3.85$ nm.

Для композитов с параметрами для трубок (10,0) и периодичностью 10/12 гексагон – для трубок (12,0) и периодичностью 10/12 показаны зонные структуры на следующих слайдах.

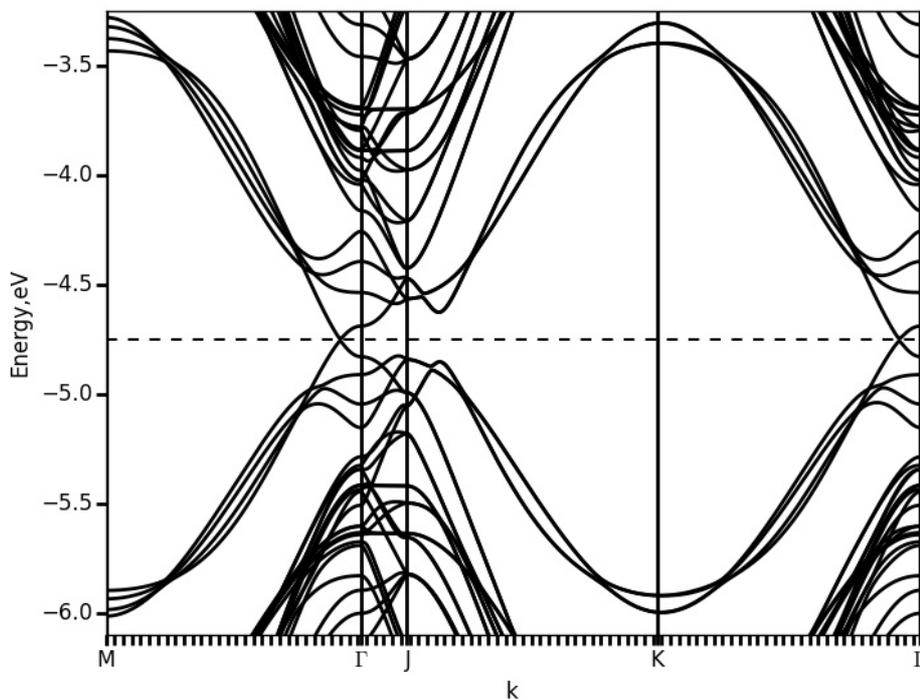


Рисунок 28. Зонная структура для композита, элементарный базис которого состоит трубки Zigzag(10, 0) расстоянием равный 10 гексагонов

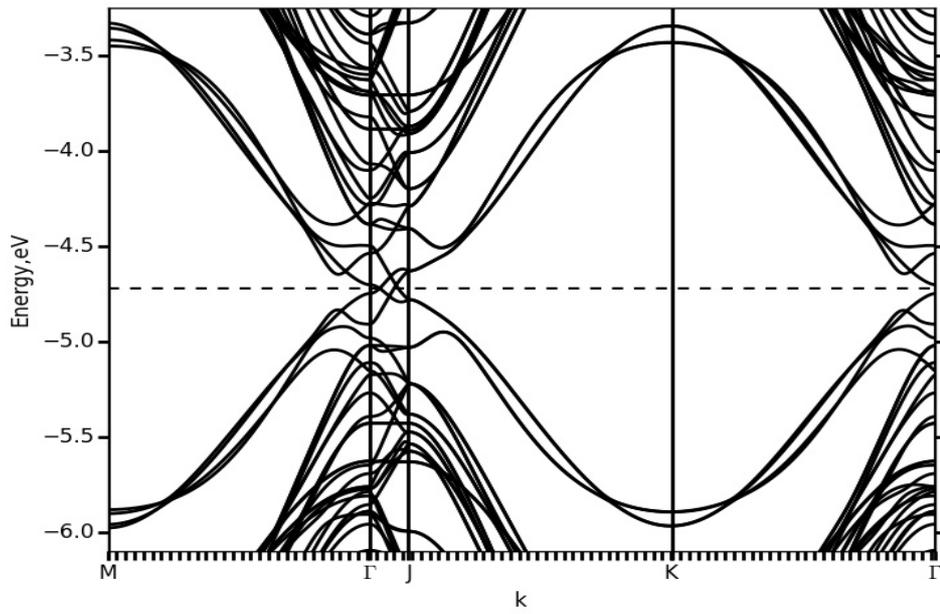


Рисунок 29 Зонная структура для композита , элементарный базис которого состоит трубки Zigzag(10, 0) расстоянием равный 12 гексагонов

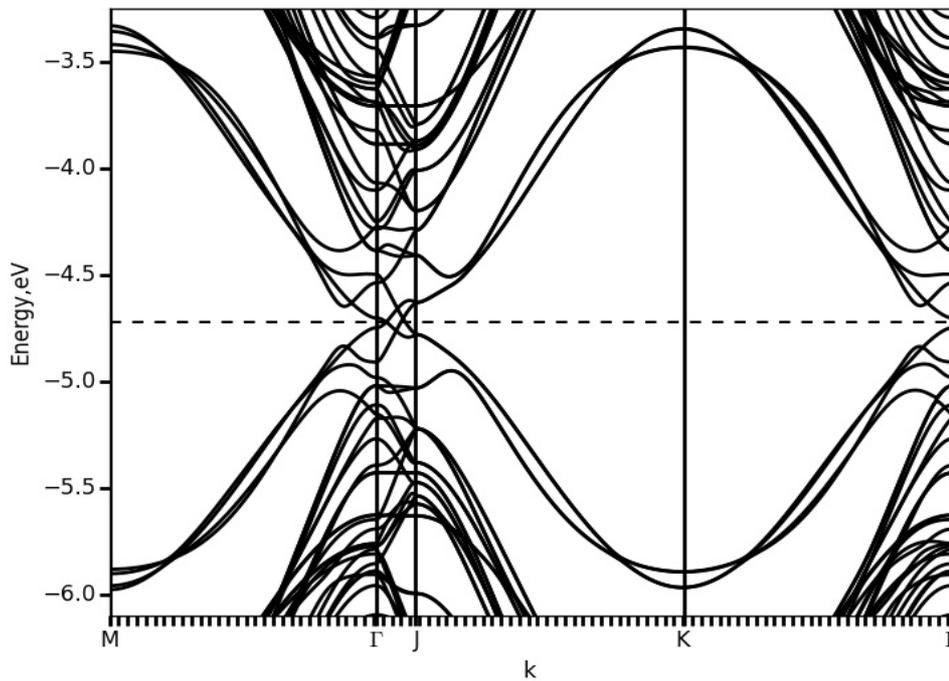


Рисунок 30 Зонная структура для композита , элементарный базис которого состоит трубки Zigzag(12, 0) расстоянием равный 10 гексагонов

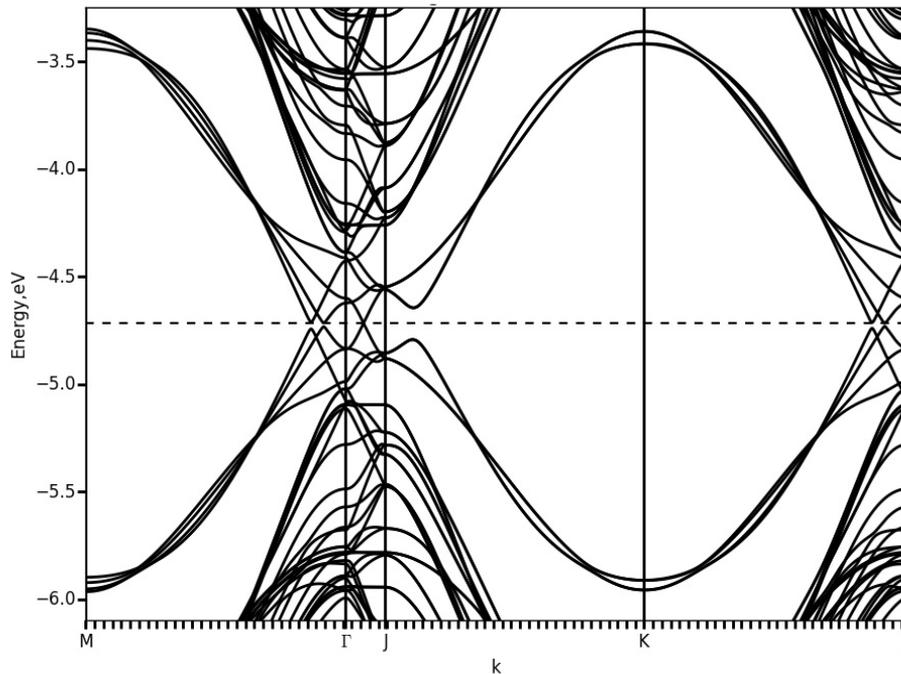


Рисунок 31. Зонная структура для композита, элементарный базис которого состоит трубки Zigzag(12, 0) расстоянием равный 12 гексагонов

Как видно из графиках бислойные композиты обладают металлическим типом проводимости.

Оптическая проводимость бислойного композита.

Рассчитанные действительная и мнимая части элемента тензора проводимости $\sigma_{yy}(\omega)$ показаны на рисунке 32. для диапазона длин волн ультра фиолет – видимый - инфокрасный представлены на рис. бислойного композита соответственно. Диапазон длин волн от 60nm до 30 мкм. Как ранее было показано [14], наиболее интересным спектр проводимости является для направления уу вдоль оси УНТ, так как в этом направлении профиль спектра определяется именно трубками. Это хорошо видно и на представленных графиках. На них для сравнения показан спектр графена (пунктирная кривая). По сравнению с чистым идеальным графеном в видимой и ИК-интервалах появилась серия дополнительных пиков, что делает композит перспективным для работы в этих диапазонах в оптических устройствах. На рисунке 33. показаны спектры диэлектрической проницаемости для того же направления (вдоль оси УНТ).

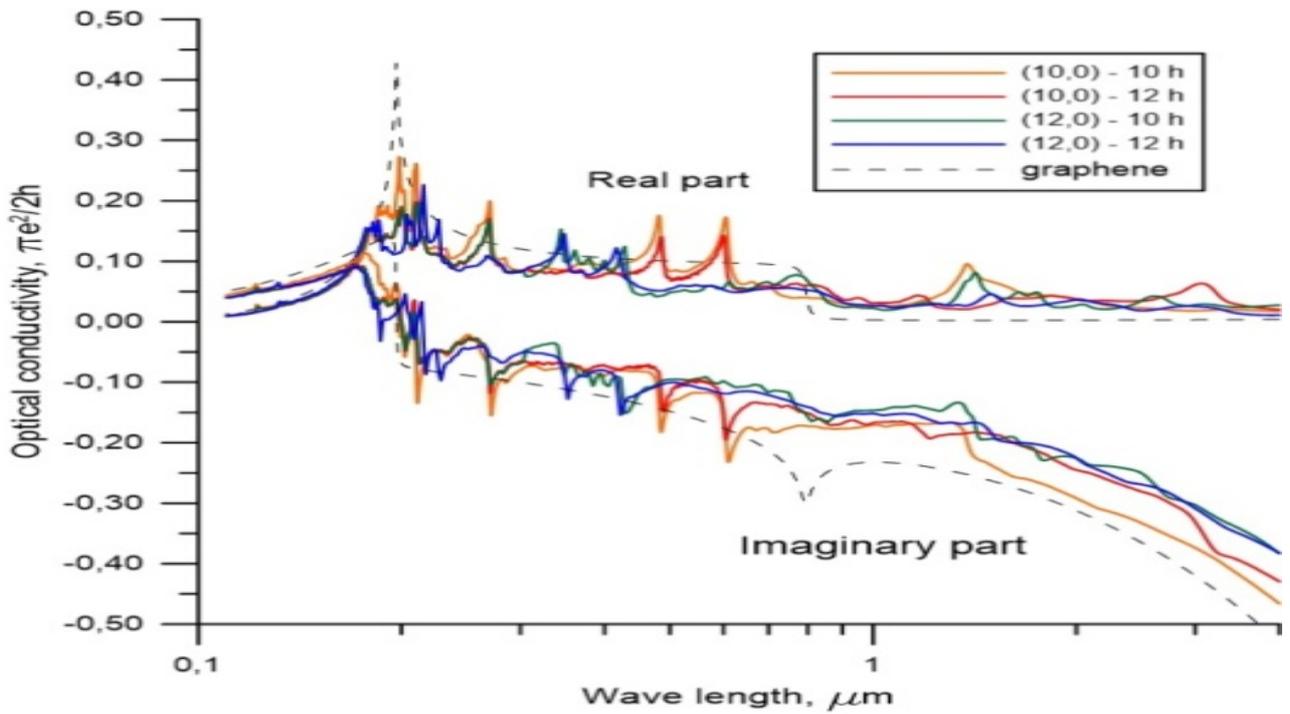


Рисунок 32. Оптическая проводимость бислойного композита

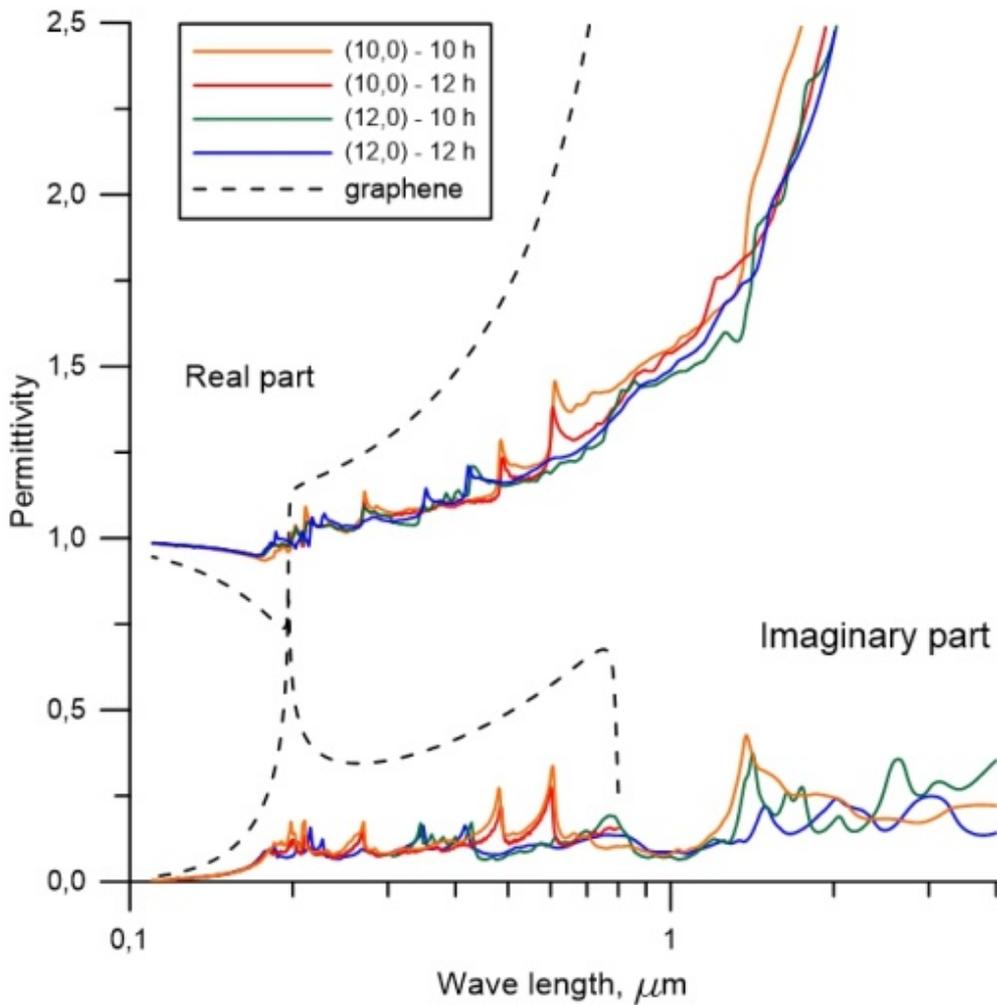


Рисунок 33. Диэлектрическая проницаемость бислойного композита

Коэффициенты отражения(R) и поглощения(T) бислойного композита. Рассчитанные элементы тензора оптической проницаемости использовались далее для оценки отражательной и поглощательной способности композита. Для определения параметров отражения, пропускания и поглощения решаются уравнения Максвелла для электрического и магнитного полей в вакууме с 2D-УНТ-графеновым композитом в качестве границы раздела. На рисунке 34 представлен один из вариантов конфигурации плоскости волнового вектора падающей волны по отношению к атомной клетке композита. В общем случае волновой вектор k плоской электромагнитной волны, падающей на композит, лежит в плоскости XZ. Угол θ соответствует углу падения, векторы E и H отвечают напряженности электрического и магнитного поля, соответственно. Электродинамической средой является вакуум. В этой конфигурации волна отвечает р-поляризации (или E-wave).

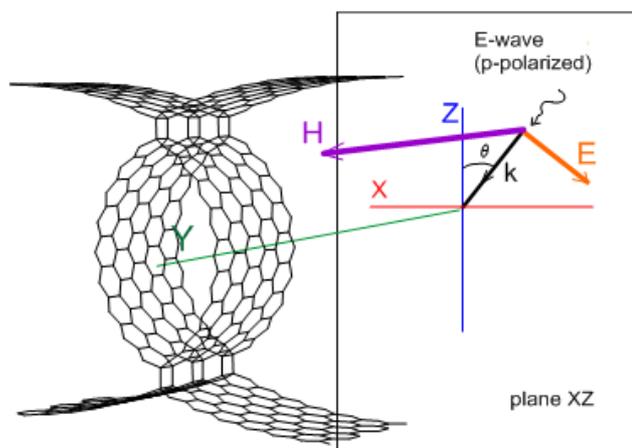
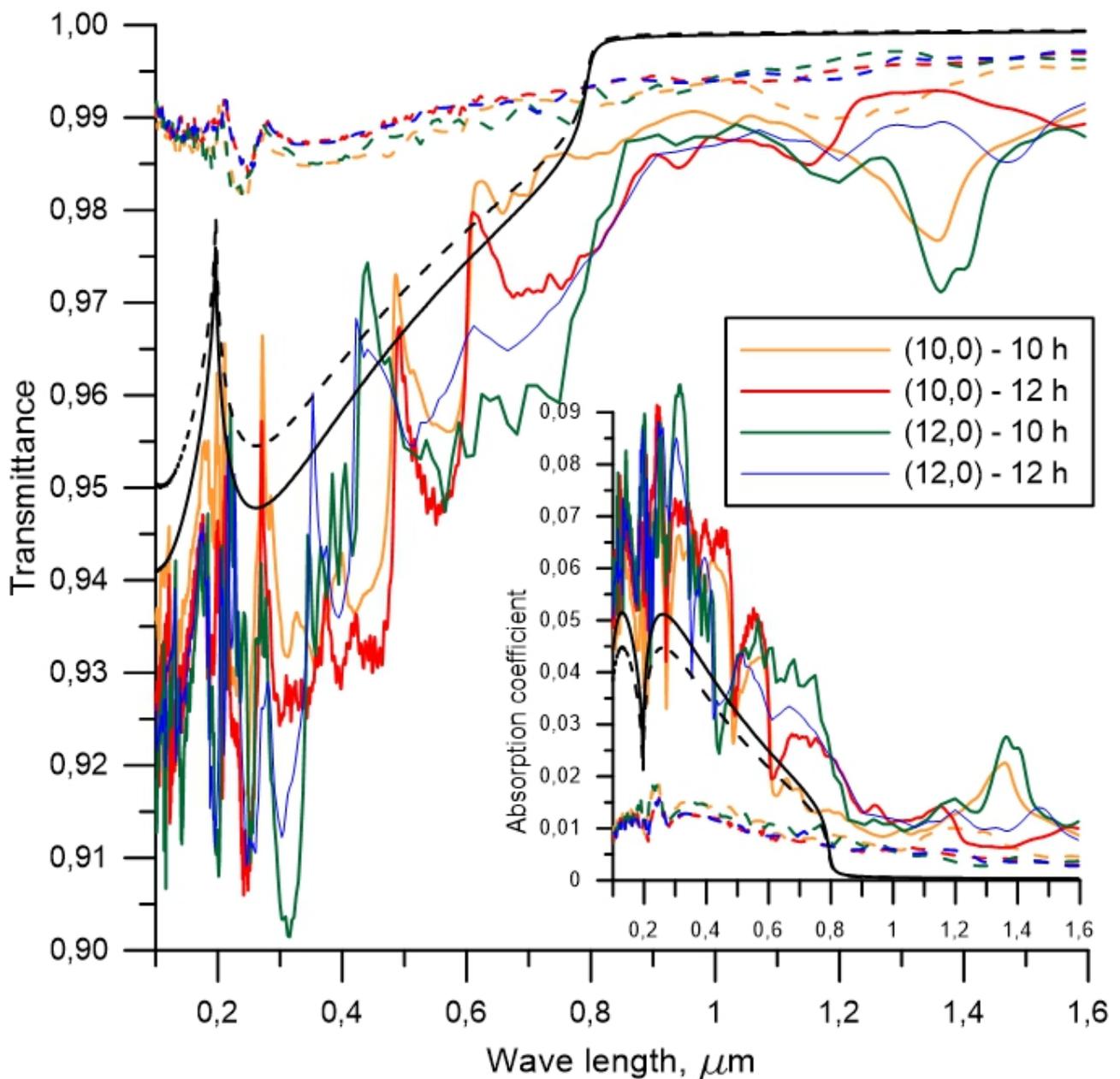


Рисунок 34. Фрагмент 2D-графен-УНТ композита и конфигурация падающей электромагнитной волны

Результаты расчетов прозрачности отражения представлены на рисунке 35. для нормального падения электромагнитной волны ($\theta=0$). На рисунке 35. показан спектр для монослоя композита. Приведены спектры коэффициента прозрачности для E- (пунктирные кривые) и H-волн (сплошные кривые). Отличительной особенностью является большая прозрачность композита для E-волн. Она составляет 90–100% для всех длин волн ультра фиолетового -видимого- инфо красного-диапазона. Это заметно отличает композит от

графена, который на графиках представлен черной пунктирной кривой. Прозрачность графена, как хорошо известно из эксперимента и других теоретических работ, имеет минимум в ультра фиолетовым -диапазоне, который обеспечивает 91-92% прозрачности на длине волны ~ 300 нм. В остальной части UV-, видимого диапазона и части ИК-области графен отражает 92.0–99%. Отражение Н-волн композитом также заметно отличается от графена. На рисунке 35 видны многочисленные пики в UV- и видимой области, котор отсутствуют у чистого графена.



Поглощательная способность композита приведена также на рис.8, на вставках. Для Е-волн снова можно видеть резкое отличие свойств композита от

графена. Поглощение этого типа волн во всем ультра фиолетовым -видимым-инфокрасным-диапазоне составляет не более 2%. Такое изменение поглощательной способности композита по сравнению с идеальным плоским графеном объясняется его криволинейностью в направлении перпендикулярном оси УНТ, обусловленной ковалентными связями с трубками.

В ходе исследования были установлены следующие закономерности:

Впервые построены топологические модели двухслойного гибридного композитного материала на базе графена и нанотрубок. Установлено, что наиболее энергетически выгодными топологическими моделями будут структуры, созданные на базе нанотрубок (10,0) и (12,0) с шагом 10 и 12 гексагон графенового листа между трубками. Установлено, что независимо от типа нанотрубки зонная структура композита не имеет энергетической щели между зонами проводимости и валентной, то есть композит обладает металлическим типом проводимости. Выявлено, что максимальная оптическая проводимость композита — в ультрафиолетовой области. Композит максимально прозрачен для Е-волн (98,5-99 %) в диапазоне УФ-видимый-ИК, и его прозрачность не зависит от диаметра трубок и расстояния между ними. Для Н-волн в УФ диапазоне характерны значения пропускания равные 90 — 91 % .

Список литературы:

1. JieChen , * Jens H. Walther , * and PetrosKoumoutsakos Covalently Bonded Graphene–Carbon Nanotube Hybrid for High-Performance Thermal Interfaces // *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 7539–7545
2. RuitaoLv,† Eduardo Cruz-Silva,‡ and Mauricio Terrones‡,§ Building Complex Hybrid Carbon Architectures by Covalent Interconnections: Graphene Nanotube Hybrids and More // *VOL. 8 ' NO. 5 ' 4061–4069 ' 2014 ACSNANO*
3. Jie Chen^{1,2} , Jens H Walther^{3,4} and PetrosKoumoutsakos Ultrafast cooling by covalently bonded graphene-carbon nanotube hybrid immersed in water // *Nanotechnology* 27 (2016) 465705
4. Yuanda Liu^{1,*}, Fengqiu Wang^{1,*}, Xiaomu Wang², Xizhang Wang³, Emmanuel Flahaut^{4,5}, Xiaolong Liu¹, Yao Li¹, Xinran Wang¹, Yongbing Xu¹, Yi Shi¹ & Rong Zhang¹ Planar carbon nanotube–graphene hybrid films for high-performance broadband photodetectors // *NATURE COMMUNICATIONS* | 6:8589 | DOI: 10.1038/ncomms9589
5. Ferdinando Tristán-López,†, Aaron Morelos-Gómez,‡ Sofía Magdalena Vega-Díaz,† María Luisa García-Betancourt,§ Néstor Perea-López,§ Ana L. Elías,§ Hiroyuki Muramatsu,† Rodolfo Cruz-Silva,† Shuji Tsuruoka,† Yoong Ahm Kim,†,† Takuya Hayashi,‡ Katsumi Kaneko,† Morinobu Endo,†,‡ and Mauricio Terrones§,^,* Large Area Films of Alternating Graphene_Carbon Nanotube Layers Processed in Water // *ACS Nano*, 2013, 7 (12), pp 10788–10798
6. [Duy Tho Pham](#), [Tae Hoon Lee](#), [Dinh Hoa Luong](#), [Fei Yao](#), [Arunabha Ghosh](#), [Viet Thong Le](#), [Tae Hyung Kim](#), [Bing Li](#), [Jian Chang](#), and [Young Hee Lee](#) Carbon Nanotube-Bridged Graphene 3D Building Blocks for Ultrafast Compact Supercapacitors // *ACS Nano*, 2015, 9 (2), pp 2018–2027
7. Zheyang Zhang, Lu Wang, Jian Xiao, Fei Xiao and Shuai Wang [One-Pot Synthesis of Three-Dimensional Graphene/Carbon Nanotube/SnO₂ Hybrid Architectures with Enhanced Lithium Storage Properties](#) // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(32), 2015 pp 17963–17968

8. Iskandar N. Kholmanov ,* Carl W. Magnuson , Richard Piner , Jin-Young Kim , Ali E. Aliev ,Cheng Tan , Tae Young Kim , Anvar A. Zakhidov , Giorgio Sberveglieri , Ray H. Baughman ,and Rodney S. Ruoff*Optical, Electrical, and Electromechanical Properties of Hybrid Graphene/Carbon Nanotube Films // Adv. Mater. 2015, DOI: 10.1002/adma.201500785
9. Shiting W1, EnzhengSh, Yanbing Yang, Wenjing X, Xinyang, Anyuan Cao Direct Fabrication of Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Films by a Blown Bubble Method // Nano Research, 2014, May 2015, Volume 8, [Issue 5](#), pp 1746–1754
10. Thomas C. O'Connor, Jan Andzelm, and Mark O. Robbins AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures // [The Journal of Chemical Physics](#) > [Volume 142, Issue 2](#) > 10.1063/1.4905549
11. Density functional tight binding Marcus Elstner and Gotthard Seifert // Phil. Trans. R. Soc. A 2014, 372, 20120483
12. S. Datta, Quantum Transport: Atom to Transistor, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
13. Michael P. Marder(auth.)-Condensed Matter Physics, Second Edition (2011)
14. [Vadim V. Mitrofanov](#), [Michael M. Slepchenkov](#), [Gang Zhang](#), [Olga E. Glukhova](#)Hybrid carbon nanotube–graphene monolayer films: Regularities of structure, electronic and optical properties // Carbon, 2016, in press, DOI: [10.1016/j.carbon.2017.01.040](#)
15. H Anh Le, STaHo, D Chien Nguyen and V Nam Do Optical properties of graphene superlattices // J. Phys.: Condens. Matter26(2014) 405304 (10pp)
16. Thomas Garm Pedersen, Kjeld Pedersen, and Thomas Brun KristensenOptical matrix elements in tight-binding calculations //PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63, 201101(R)
17. Вайнштейн Л.А. Электромагнитные волны. М.: АСТ,1988.440 с