

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**Электронные и энергетические свойства
нанокомпозита графен/СозО₄**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента(ки) **4** курса **4071** группы

направления 11.03.03 Конструирование и технология электронных средств

код и наименование направления

института физики

наименование института

Язикова Сергея Александровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

В.В. Шунаев

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2022 г.

Введение

Углеродистые наноструктуры в последние годы являются наиболее привлекательной областью для изучения учеными. В частности, графен из-за обилия необычных и физически полезных электронных свойств. Графен — это двумерная аллотропная форма углерода, в которой объединённые в гексагональную кристаллическую решётку атомы образуют слой толщиной в один атом. Также очень интересным материалом является оксид кобальта Co_3O_4 . Оксид кобальта Co_3O_4 является полупроводником p типа проводимости, этот материал весьма перспективен [2] для использования в широком круге практических приложений, в частности, как анодный материал для литий-ионных батарей. Благодаря тому, что на поверхности Co_3O_4 может осуществляться широкий спектр обратимых окислительно-восстановительных реакций, оксид кобальта может использоваться в электродах для ассиметричных суперконденсаторов.

Актуальность темы: Разработка и поиск новых соединений для использования в батареях и суперконденсаторах является одной из передовых работ современных ученых. Одним из теоретически подходящих соединений является оксид кобальта. Оксид кобальта имеет большую теоретическую емкость и может отлично подходить для литий-ионных батарей и суперконденсаторов. Однако он обладает низкой стабильностью при взаимодействии с литием и для решения этой проблемы можно воспользоваться графеновой решеткой для укрепления оксида кобальта.

Цель работы: изучение электронных и энергетических свойств нанокompозита графен/ Co_3O_4 с помощью квантово-химического метода SCC DFTB

Задачи:

- Построение атомной суперъядчейки нанокompозита графен/ Co_3O_4
- Расчет энергетических параметров композита: энергии связи, вертикального потенциала ионизации и энергии электронного сродства

- Анализ электронных свойств композита на основе графика плотности электронных состояний

Дипломная работа занимает 38 страниц, имеет 22 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 22 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первая глава представляет собой критический обзор по теме исследования и состоит из следующих подразделов: перспективы применения, методы синтеза графена, Синтез ячейки Co_3O_4 .

Во второй главе работы представлены методы исследования и их обсуждение. Он включает в себя такие подразделы, самосогласованный метод SCC-DFTB второго порядка, конфигурационный файл, моделирование нанокompозита графен/ Co_3O_4 .

В третьей главе описано получение и анализ результатов проведенного исследования. Состоит третья глава из расчета длинны векторов трансляции и собственной энергии графеновой решетки, изучения электронных свойств графена и ячейки Co_3O_4 , расчета энергетических параметров нанокompозита графен/ Co_3O_4 и расчета энергии связи, вертикального потенциала ионизации и энергии вертикального сродства полученного нанокompозита.

Основное содержание работы

Глава 1. Критический обзор по теме исследования

Перспективы применения

Литий-ионные батареи стали ведущим источником питания и широко используются в различных областях. Литий-ионные батареи имеют широкие перспективы преобразования и хранения энергии и значительные преимущества, такие как высокая плотность энергии, длительный цикл срока службы, отсутствие эффекта памяти и экологичность. Плотность энергии традиционных литий-ионных батарей колеблется от 42% до 58% только от теоретического значения и, таким образом, нуждается в дальнейшем совершенствовании. Поэтому некоторые исследователи сосредоточились на разработке новых электродов, материалов с высокой обратимой емкостью.

Оксид кобальта издавна является часто используемым материалом для литий-ионных батарей и суперконденсаторов в силу своей высокой теоретической емкости. Благодаря тому, что на поверхности Co_3O_4 может осуществляться широкий спектр обратимых окислительно-восстановительных реакций, оксид кобальта может использоваться в электродах для ассиметричных суперконденсаторов. Однако он обладает низкой механической стабильностью, что приводит к его разрушению в процессе литирования/делитирования. Для решения данной проблемы в последнее время ячейки оксида кобальта все чаще синтезируют на поверхности сверхпроводящего и обладающего уникальной прочностью графена, который сохраняет кристаллическую структуру оксида кобальта при взаимодействии с литием.

Глава 2. Методы исследования

Для решения поставленной цели будет использован метод функционала плотности в приближении сильной связи SCC DFTB 2 [3]. Согласно данному методу, полная энергия системы находится следующим образом:

$$E_2^{TB} = \sum_i^{occ} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep},$$

где первое слагаемое отвечает за энергию зонной структуры, второе - за отталкивательное взаимодействие, а третье учитывает протекание заряда между атомами.

Объекты исследования

Объектами исследования данной работы является ячейка графена, состоящая из 160 атомов углерода (рис.1) и нанокубическая ячейка Co_3O_4 (рис.2) пространственной группы $Fd\bar{3}m$, поскольку оксид кобальта именно такой конфигурации чаще всего встречается в экспериментах. Все расчеты проводились в периодическом ящике с векторами $L_x=19,78 \text{ \AA}$; $L_y=21,39 \text{ \AA}$.

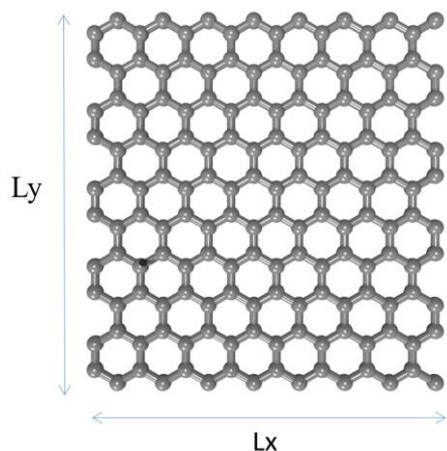


Рис.1

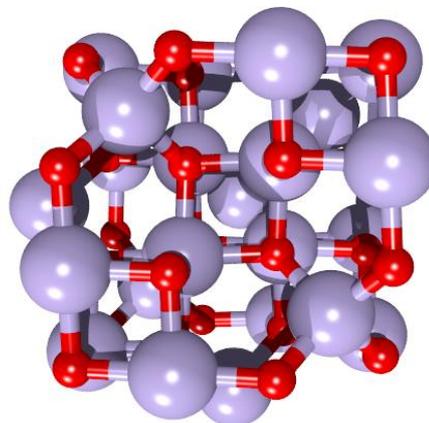


Рис.2

ГЛАВА 3. Получение и анализ результатов

Размеры графенового листа заметно превышают вектора трансляции ячейки кобальта, в связи с этим мы по сути имеем дело с кластером ячейки Co_3O_4 . А значит первоначально необходимо найти грань нанокуба, которая при взаимодействии с графеновым листом даст наименьшую энергию. На рисунке 3 изображен первый вариант посадки ячейки нанокуба на поверхность графена. Энергия данной системы получилась равной -11566.94 eV .

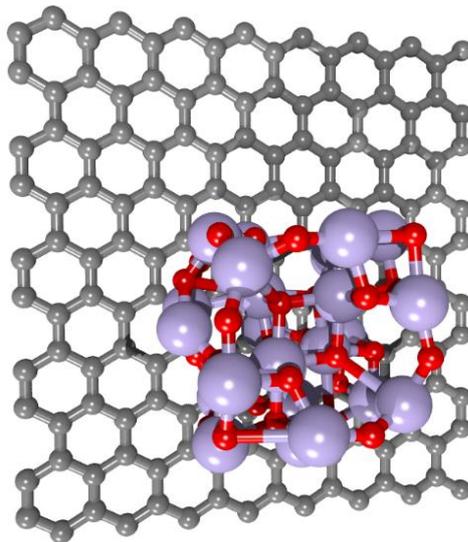


Рис.3

Повернутая по оси Y на 270° относительно первоначального положения ячейка оксида кобальта (рис.4) приводит к самой низкой энергии системы (-11569.10 eV), что указывает на наибольшую выгоду с точки зрения возможного синтеза. Выигрыш в энергии по сравнению с остальными случаями объясняется образованием химической связи между атомами кобальта и углерода, длина связи составляет 2.14 \AA .

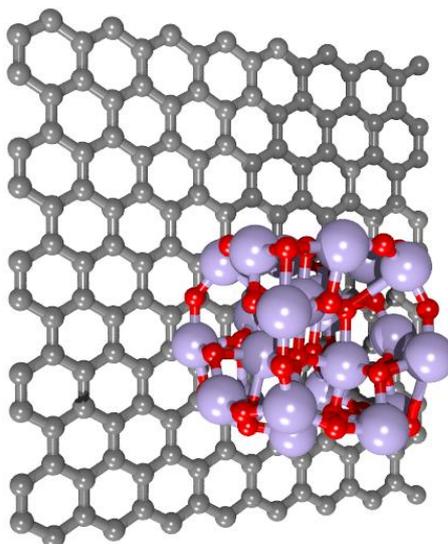


Рис.4

График плотности электронных состояний (DOS) для чистого графена и нанокompозита графен/Co₃O₄

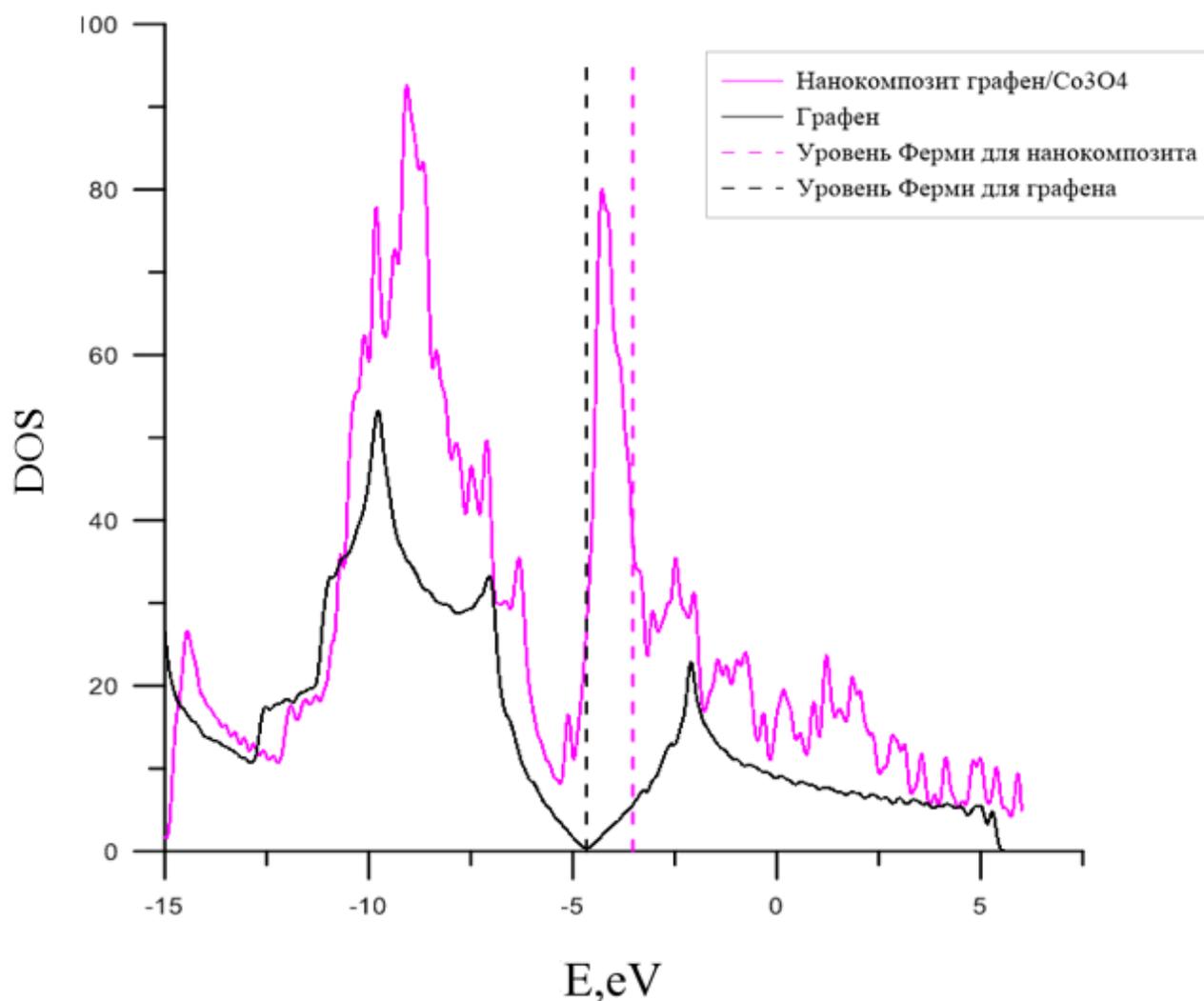


Рис.5

На (рис.5) показан график плотности электронных состояний (DOS) для чистого графена и нанокompозита графен/Co₃O₄. В первую очередь обращает на себя внимание сдвиг уровня Ферми с -4.66 эВ в случае чистого графена до -3.53 эВ в случае композита, что указывает на значительное изменение электронных свойств графена после взаимодействия с нанокубом оксида кобальта. Также видно, что в отличие от графена, являющегося безщелевым полупроводником, композит демонстрирует сильные металлические свойства.

Вклад электронных оболочек (pDOS) атомов кислорода, углерода и кобальта в общий график плотности электронных состояний (DOS) нанокompозита графен/Co₃O₄

Более детально обсудим график DOS (рис.6), определив вклад каждого атома в DOS композита. Видно, что в районе уровня Ферми основной вклад вносят d-орбитали кобальта, что и определяет металлические свойства композита. Обращает на себя внимание, что вклад p-орбиталей углерода почти полностью повторяет DOS чистого графена. Вклад кислорода в рассматриваемом диапазоне практически незаметен

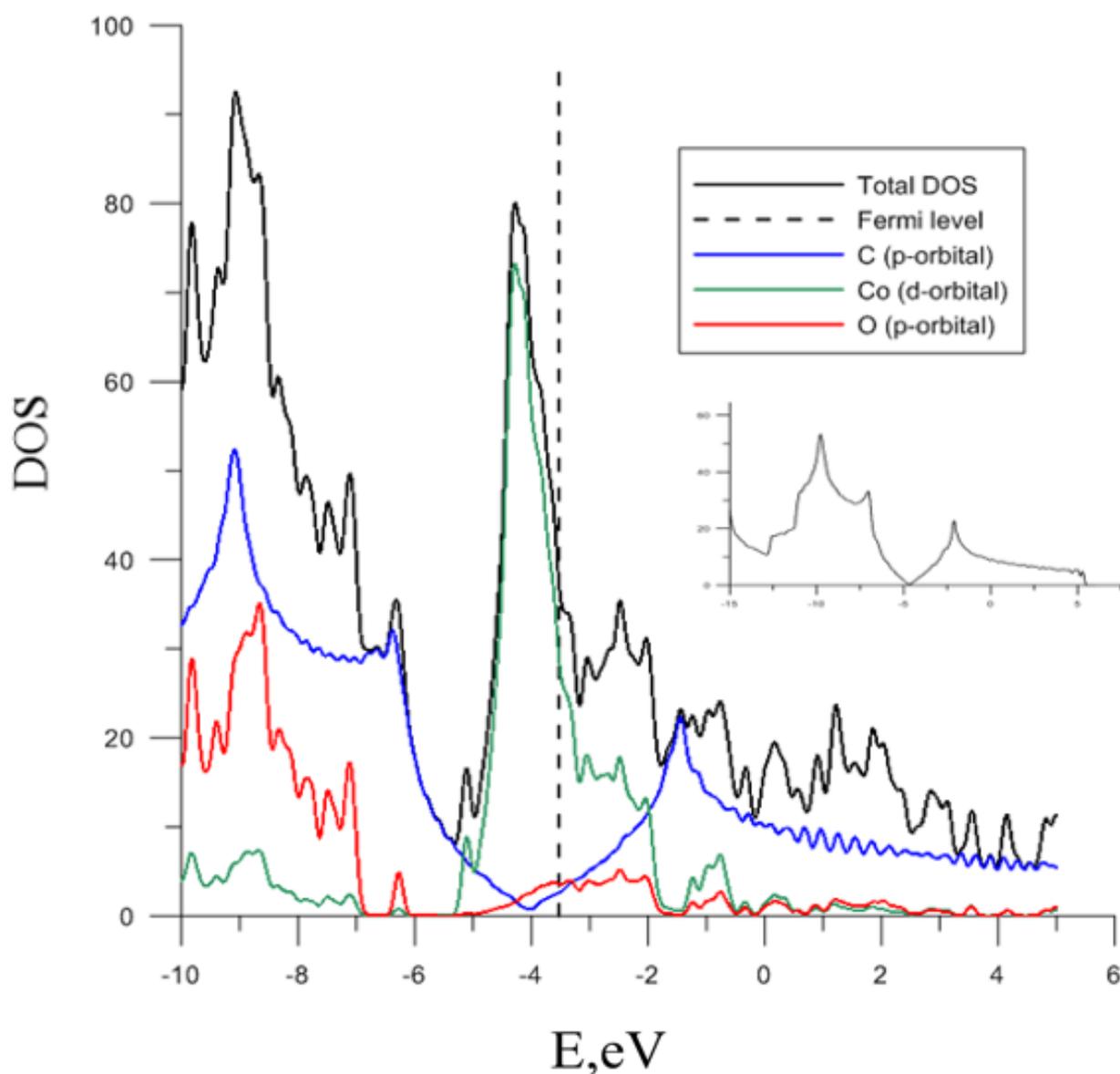


Рис.6

Энергетические параметры композита

На (рис.7) представлены энергетические параметры композита и формулы, по которым они рассчитывались. Энергия связи графена с оксидом кобальта составила -4.33 эВ, что указывает на достаточно прочную химическую связь. Вертикальный потенциал ионизации (VIP) – это энергия, необходимая для того, чтобы «вырвать» электрон из структуры, энергия электронного сродства (VEA) – энергия, необходимая, чтобы один электрон, наоборот, добавить. Из таблицы видно, что VEA и VIP в случае композита меньше, чем у графена, что говорит о меньшей химической стабильности, а, следовательно, о более весомых перспективах композита графен/Co3O4 в процессах литирования/делитирования в сравнении с чистым графеном

$$VIP(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4) = E(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4^+) - E(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4)$$

$$VEA(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4) = E((\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4) - e) - E(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4)$$

$$E_b(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4) = E(\text{графен}/\text{Co}_3\text{O}_4) - E(\text{графен}) - E(\text{Co}_3\text{O}_4)$$

Position	E (neutral), eV	E _b , eV	E ⁺ , eV	E ⁻ , eV	VIP, eV	VEA, eV	Fermi level, eV
Co3o4	-4013.4021	-	-	-	-	-	-2.4210
Графен	-7551.3605	-	-7544.72	-7554.04	6.6405	2.67975	-4.6644
Графен/ Co3O4	-11569.096	-4.3336	-11564.2	-11571.1	4.874	2.0061	-3.4969

Рис.7

Заключение

- С помощью квантово-химического метода SCC DFTB получена оптимальная с точки зрения энергии суперъячейка композита графен/Co3O4 с массовой концентрацией 1:1
- Установлено, что рассматриваемый композит демонстрирует металлическую проводимость, что обуславливается вкладом d-орбиталей атомов кобальта
- Показано, что установлено, что рассматриваемый композит обладает меньшими значениями потенциала ионизации и энергии электронного сродства в сравнении с чистым графеном