

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи



КОЛОСОВ ДМИТРИЙ АНДРЕЕВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА И
ПЕРЕТЕКАНИЯ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА
С ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ НАНОПОЛОСТЕЙ ПЛЁНОК
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КЛАСТЕРАМИ БОРА И КРЕМНИЯ**

1.3.5 — Физическая электроника

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Глухова Ольга Евгеньевна

Саратов — 2021

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Методы моделирования атомного и электронного строения наноструктур и расчета их электрофизических характеристик	12
1.1 Неэмпирическое квантово-механическое моделирование наноструктур..	13
1.1.1 Метод функционала электронной плотности	13
1.1.2 Базисный набор	21
1.1.3 Энергия Ферми.....	24
1.2 Поиск равновесного состояние атомистической структуры	25
1.2.1 Метод сопряженных градиентов	28
1.2.2 Метод Бройдена	28
1.3 Методы молекулярной динамики в моделировании наноструктур.....	29
1.3.1 Квантовая молекулярная динамика	29
1.3.2 Метод классической молекулярной динамики, реализованный в программном пакете Lammps	30
1.4 Квантовый метод описания электронного транспорта	35
1.5 Новая методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок и вычисления количества связанных атомов	38
Заключение к первой главе	39
Глава 2 Атомная структура, энергетические и электрофизические характеристики графен/ОУНТ тонких плёнок, модифицированных кластерами кремния, при заполнении нанополостей литием и натрием ...41	41
2.1 Равновесная структура супер-ячеек графен/ОУНТ композита.....	47
2.1.1 Супер-ячейки тонких плёнок на основе нанотрубок с закрытыми концами	49
2.1.2 Супер-ячейки тонких плёнок на основе нанотрубок с открытыми концами, соединяющими графеновые слои.....	52
2.2 Заполненные литием и натрием графен/ОУНТ композиты	54
2.2.1 Супер-ячейки тонких композитных однослойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных атомами лития/натрия.....	57
2.2.2 Супер-ячейки тонких композитных однослойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных атомами лития/натрия и кластерами кремния.....	62

2.2.3 Супер-ячейки тонких композитных двухслойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния и атомами лития.....	67
Заключение ко второй главе	78
Глава 3 Электронное строение, квантовая ёмкость и электропроводность графен/ОУНТ тонких плёнок, модифицированных кластерами бора.....	81
3.1 Графен/ОУНТ композит без кластеров бора	81
3.1.1 Квантовая ёмкость.....	83
3.1.2 Электропроводность	87
3.2 Графен/ОУНТ композит с различной массовой долей бора.....	91
3.2.1 Перетекание заряда, плотность электронных состояний и квантовая ёмкость	92
Заключение к третьей главе	106
Заключение.....	109
Список публикаций по теме диссертации.....	112
Список литературы.....	114

Введение

Актуальность темы. Разработка электронных средств с размерами, определяемыми по нанометровой шкале, актуальна для электроники настоящего и ближайшего будущего. Если в последние 10 лет активно развивалась углеродная наноэлектроника, базой которой выступали графен [1] и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), открытые Иидзимой еще в 1991 г. [2], то в настоящий момент на первый план в этом направлении выходят графен/ОУНТ композиты с различной модификацией как графена и ОУНТ в составе композита, так и нанополостей композита. Надежной платформой этому послужили успешные применения ОУНТ и графена, не зависимо друг от друга. Действительно, тонкие плёнки на основе ОУНТ стали основой для создания сверхплоских и гибких дисплеев высокого разрешения, а также автоэмиссионных катодов [3-7]. Они нашли своё применение в биомедицинских технологиях в качестве основы углеродных каркасов для биосовместимых композитов [8,9]. На основе графеновых наносетчатых тонких плёнок с модифицированными краями нанодырок, а также на основе оксида графена разрабатываются газовые и биосенсоры [10-12], транзисторы [13] и ионисторы (суперконденсаторы) [14].

Одной из предпосылок к изменению вектора развития углеродной наноэлектроники в сторону графен/ОУНТ композитных плёнок явилась одна из постоянно существующих проблем – *обеспечение современных электронных средств надежными, стабильно работающими и долговечными источниками питания.* Хорошо известно, что одним из перспективных материалов для электродов, например для сенсоров и источников электрической энергии является кремний [15,16]. Однако, недостатком кремниевого электрода является значительное изменение его объема в процессе заполнения атомами щелочных металлов, что приводит к механическому разрушению электрода и, соответственно, к снижению ёмкости и электропроводности [17,18]. Решение проблемы неустойчивости кремниевого электрода заключается в применении так называемого буферного электропроводящего каркаса, который может обеспечить стабильность объема материала. При этом буферный каркас должен иметь

высокую механическую прочность, низкое удельное сопротивление и высокую пористость. Таким буферным каркасом может выступить графен/ОУНТ композит – гибридный углеродный материал с нанополостями, заполненными кремниевыми и/или другими перспективными кластерами [19]. В частности, в качестве такого каркаса может выступать плёнка на основе графена с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками (УНТ). Она представляют собой композит, в котором 2D-структура, в качестве которой выступает графеновый лист, ковалентно связана с 1D-структурой – УНТ. При этом могут быть как многослойные, так и однослойные трубки. В случае многослойных трубок, с графеном химически связан, как правило, только внешний слой. Подобные графен/ОУНТ плёнки успешно синтезируются в последние годы методом парофазного осаждения [20-22]. Исследования физических свойств подобных композитных материалов обнаружили высокие электропроводящие свойства, механическую прочность и теплопроводность [23-27]. Особенностью атомного строения графен/ОУНТ композита является высокая пористость. Графен/ОУНТ композиты имеют высокоразвитую поверхность, что открывает широкие перспективы для модификации путем заполнения нанополостей атомами и кластерами различных элементов. Для раскрытия перспектив и обеспечения надежного результата применений графен/ОУНТ композитов для разработки источников питания на их основе, необходим поиск способов и наноматериалов для эффективного заполнения полостей композита.

Целью диссертационной работы является выявление физических закономерностей электронных и электрофизических свойств графен/ОУНТ композитных тонких плёнок, чистых и модифицированных кремнием и бором, для повышения эффективности их применения в качестве наноматериала для электродов портативных устройств.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1) Выявление энергетически стабильных супер-ячеек графен/ОУНТ композитных тонких плёнок с вертикально ориентированными нанотрубками закрытыми/открытыми концами и выявление закономерностей их электронного

строения и электрофизических характеристик (включая электропроводность, удельную ёмкость).

2) Поиск оптимальной модификации кластерами кремния композитных тонких графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными нанотрубками с закрытыми/открытыми концами с позиции наиболее эффективного применения в качестве наноматериала для электродов портативных источников электрической энергии.

Критерии эффективности:

- энергетическая стабильность структуры наноматериала, модифицированного кластерами кремния;
- повышение электропроводности;
- оптимальная массовая доля кремния, обеспечивающая наибольшую удельную ёмкость;
- оптимальное заполнение нанополостей модифицированного кремнием композита атомами лития/натрия, обеспечивающее повышение электропроводности и/или увеличение удельной ёмкости.

3) Поиск оптимальной модификации кластерами бора композитных тонких графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми/открытыми нанотрубками с позиции наиболее эффективного применения в качестве наноматериала для электродов ионисторов.

Критерии эффективности:

- энергетическая стабильность структуры наноматериала, модифицированного кластерами бора;
- повышение электропроводности;
- оптимальная массовая доля бора, обеспечивающая наибольшую квантовую ёмкость.

Методы исследования. Для проведения исследований применялся метод функционала плотности (DFT), реализованный в программном пакете (ПП) SIESTA 4.1. При выполнении расчетов атомных конфигураций графен/ОУНТ композитных плёнок использовалось приближение обобщённого градиента

(generalized gradient approximation - GGA) с обменно-корреляционным функционалом в форме Пердью-Бурке-Эйзенхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof - PBE) и расщеплённым поляризованным базисом (double ζ -polarized - DZP). Для учета ван-дер-ваальсова взаимодействия применялся функционал Диона vdW-DF-cx, модифицированный Берландом (Berland) и Хилдгардом (Hyldgaard), апробированный ранее при изучении вертикальных гетероструктур на основе 2D графеноподобных материалов [8*,9*]. При вычислении функции пропускания электронов использовался формализм Ландауэра-Буттикера и физико-математический аппарат неравновесных функций Грина-Келдыша, реализованный в ПП SIESTA 4.1. Для моделирования процесса заполнения нанополостей графен/ОУНТ композитных плёнок литием и натрием использовалась неэмпирическая молекулярная динамика ПП SIESTA в том случае, когда количество атомов не превышало 1000, и эмпирическая молекулярная динамика ПП Lammps с реактивным силовым полем ReaxFF и термостатом Нозе-Гувера для контроля температуры, когда количество атомов превышало 1000. При построении супер-ячеек новых наноматериалов применялся «метод лупы», ранее хорошо себя зарекомендовавший в поиске новых стабильных графен/ОУНТ плёнок с горизонтально расположенными нанотрубками [5*].

Научная новизна работы:

1. Выявлено, что при формировании тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми нанотрубками типа «кресло» и «зигзаг» субнанометрового диаметра с металлическим типом проводимости наиболее энергетически стабильными являются плёнки с нанотрубками длиной ~ 1.3 нм и диаметром ~ 0.8 нм.

2. На примере структур тонких композитных плёнок графен/ОУНТ с нанотрубкой (6,6) типа «кресло» показано, что заполнение нанополостей (пространства между соседними вертикально ориентированными ОУНТ) кластерами кремния Si_{16} , атомами лития и натрия является энергетически выгодным процессом, о чем свидетельствуют отрицательные значения величины

энергии формирования композита в присутствии кластеров кремния и величин энергии связи атомов углерода с атомами лития и натрия.

3. Выявлен физический эффект снижения электрического сопротивления композита графен/ОУНТ в сотни раз при добавлении кластеров кремния Si_{16} за счет сдвига энергии Ферми в область разрешенных электронных состояний и перетекания заряда от кластеров кремния к углеродному каркасу. Показано, что добавление атомов лития и натрия в структуру графен/ОУНТ с кластерами кремния приводит к еще большему снижению сопротивления за счет появления дополнительных каналов проводимости вблизи энергии Ферми.

4. Установлено, что для достижения максимальной удельной ёмкости композитных плёнок графен/ОУНТ с открытыми нанотрубками необходима массовая доля кремния 13~18%. Выявлено, что при избыточном заполнении кремнием нанополостей композитных плёнок графен/ОУНТ удельная ёмкость снижается, так как не остается места для посадки лития в нанополостях композита

5. Показано, что кластеры бора B_{12} в значительной степени увеличивают квантовую ёмкость (до ~ 2 кФ/г) композитных плёнок графен/ОУНТ с нанотрубкой (6,6) типа «кресло» путем внесения дополнительных электронных состояний.

6. Разработана и программно реализована оригинальная методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок и вычисления количества связанных атомов, обеспечивающая энергетически выгодное распределение наполнителей по углеродному каркасу и позволяющая достаточно быстро реализовывать серию численных экспериментов с многоатомными супер-ячейками.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением широко апробированных и хорошо зарекомендовавших себя квантово-механических и молекулярно-динамических математических моделей, содержащих набор числовых параметров, значения которых выбирались исходя из известных экспериментальных данных, полученных для графена и углеродных нанотрубок, использованием специализированных программных пакетов, протестированных на широком классе кристаллических структур и молекулярных соединений, в том числе углеродных структур, воспроизведением в качестве

тестовых расчетов достоверных общепризнанных результатов по оценке энергетических и геометрических характеристик рассматриваемых в работе соединений, известных из литературы, а также широкой апробацией результатов работы, обсуждением результатов работы на международных и всероссийских конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение типа проводимости с полупроводникового на металлический у тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с одним слоем вертикально ориентированных закрытых нанотрубок типа «кресло» достигается модификацией нанополостей кластерами кремния (с массовой долей ~11.5%) и/или атомами лития (с массовой долей ~10%) /натрия (с массовой долей ~20%), которая приводит к перетеканию заряда с модифицирующих кластеров/атомов на углеродный каркас, обуславливающему одновременное увеличение энергии Ферми на ~1 эВ и появление пика интенсивности у плотности электронных состояний для этого значения энергии. При этом модификация указанных тонких композитных плёнок графен/ОУНТ/кремний атомами лития или натрия обеспечивает уменьшение электрического сопротивления на 50%; модификация атомами лития обеспечивает большую удельную ёмкость тонких композитных плёнок графен/ОУНТ и графен/ОУНТ/кремний по сравнению с модификацией атомами натрия на 47 % и 65%, соответственно [1*].

2. Существует оптимальное соотношение объёма нанополости и количества кластеров кремния Si_{16} , которое обеспечивает максимальную удельную ёмкость для тонких композитных графен/ОУНТ плёнок с двумя слоями вертикально ориентированных открытых нанотрубок типа «кресло»: 1) каждый атом кремния «захватывает» несколько атомов лития в отличие от атомов углеродного каркаса; 2) при определенном количестве кластеров Si_{16} их удельная ёмкость становится наибольшей. При этом при одном и том же диаметре трубки увеличение количества кластеров в нанополостях требует пропорционального увеличения объёма нанополостей [4*].

3. Модификация кластерами бора B_{12} нанополостей графен/ОУНТ тонких плёнок с одним слоем нанотрубок типа «кресло», а также графен/ОУНТ плёнок с вертикально ориентированными закрытыми нанотрубками типа «кресло» и «зигзаг» (с металлическим типом проводимости) позволяет управлять электронным строением, создавая дополнительные электронные состояния вблизи уровня Ферми, и, как следствие, управлять величиной удельной квантовой ёмкости [2*,3*].

4. Модификация кластерами бора B_{12} нанополостей трубок типа «зигзаг» (с металлическим типом проводимости), входящих в состав графен/ОУНТ плёнки, позволяет управлять электропроводностью плёнки, снижая электрическое сопротивление в 10-50 раз по сравнению с не модифицированной трубкой, что обусловлено появлением дополнительных каналов проводимости вблизи уровня Ферми [2*,3*].

Научная и практическая значимость результатов работы.

Выявленные физические закономерности протекания тока и перетекания заряда в тонких композитных плёнках графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния Si_{16} и бора B_{12} , представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. С фундаментальной точки зрения интерес определяется реализацией возможности топологического управления электронным строением подобных композитных плёнок, варьируя типом и массовой долей модифицирующих кластеров. Практический интерес обусловлен открывающимися перспективами использования композитных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния и бора, в качестве электропроводящего каркаса для изготовления электродов портативных источников энергии, суперконденсаторов, сенсоров, наноэмиттеров.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020 г.), Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратов, 2019, 2020,

2021 гг.), Международная школа для молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофотонике «Saratov Fall Meeting» (Саратов, 2018, 2019, 2020 гг.), 9-й Научно-практической конференции Presenting Academic Achievements to the World (Саратов, 2018), Ежегодная школа-конференция «Нелинейные дни в Саратове для молодых» (Саратов, 2017).

Результаты работы также неоднократно обсуждались на научных семинарах кафедры радиотехники и электродинамики и отдела математического моделирования СГУ.

Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ № 19-32-90160, №18-32-01003, а также грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проекты № МК-2289.2021.1.2 и МК-2373.2019.2).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, из них 5 работ в изданиях, индексируемых международными информационно-аналитическими базами данных и системами научного цитирования Web of Science и/или Scopus, 1 работа в издании из перечня ВАК при Минобрнауки России, 3 – в трудах и сборниках всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертации результаты были получены лично соискателем. Соискателем осуществлялось построение атомистических моделей композитных структур графен/ОУНТ, выполнена программная реализация разработанной методики заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок кластерами кремния и атомами лития/натрия, проведены численные эксперименты. Постановка задачи, обсуждение и интерпретация результатов осуществлялись совместно с научным руководителем, а также с соавторами опубликованных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы (146 наименований). Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 11 таблиц и 31 рисунок.

Глава 1 Методы моделирования атомного и электронного строения наноструктур и расчета их электрофизических характеристик

Прогресс вычислительных возможностей компьютерного оборудования и программного обеспечения в последние годы позволяет использовать методы квантово-механического моделирования для исследования свойств наноструктур с использованием алгоритмов, в которых компьютерное время и память линейно масштабируются с размером моделируемой системы. Эти алгоритмы были разработаны в 1970-х и 80-х годах для силовых полей с эмпирическим определением потенциальной энергии межатомного взаимодействия (в литературе принято применять выражение «эмпирический межатомный потенциал») [28, 29]. Подобные алгоритмы для квантово-механических методов, в рамках которых решается уравнение Шредингера для поиска разрешенных энергетических состояний структуры [30], стали активно развиваться только в последние десятилетия.

Среди квантово-механических методов существуют различные уровни приближения: полуэмпирические ортогональные методы сильной связи [31, 32]; *ab initio* методы сильной связи, основывающиеся на теории функционала плотности [33, 34]; и полностью самосогласованные методы, являющиеся наиболее сложными и высокоточными, построенные на основе теории функционала электронной плотности (DFT) [35]. К числу ПП, построенных на методе DFT, относятся Quantum Espresso [36], VASP [37], Abinit [38], SIESTA [39,40] и др. Перечисленные ПП – это хорошо апробированные и широко применяемые во всем мире численные инструменты для анализа свойств наноструктур, развитие которых продолжается и сегодня. Из приведенных выше программных пакетов стоит отметить пакет SIESTA, представленный разработчиками в открытом доступе. Код пакета SIESTA реализует стандартный метод функционала плотности самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма в приближении локальной плотности (LDA) или приближения

обобщенного градиента (GGA), а также реализует функционалы, способные описывать взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

В данной диссертационной работе поиск равновесного состояния структур, вычисление энергии Ферми, зонной структуры, плотности электронных состояний и транспорта электронов проводились с использованием пакета SIESTA версия 4.1.

1.1 Неэмпирическое квантово-механическое моделирование наноструктур

1.1.1 Метод функционала электронной плотности

Метод DFT базируется на двух теоремах Кона-Хюэнберга:

1. Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциальном поле $V(r)$, потенциал $V(r)$ определяется однозначно электронной плотностью основного состояния.

2. Существует универсальный функционал $E(n)$ электронной плотности $n(r)$, справедливый для любого потенциального поля $V(r)$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциального поля $V(r)$ экстремум $E(n)$ достигается для электронной плотности основного состояния $\rho(r)$.

На основе двух теорем Кона-Хюэнберга было получено уравнение Кона-Шэма, составляющее основу метода DFT [41]:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_j(r) + V_{KS}(r)\psi_j(r) = \varepsilon_j\psi_j(r). \quad (1.1)$$

Это уравнение представляет собой одночастичное уравнение Шредингера для невзаимодействующих электронов, движущихся в самосогласованном потенциальном поле. Первый член уравнения (1.1) описывает кинетическую энергию. Самосогласованный потенциал Кона-Шэма $V_{KS}(r)$ определяется как сумма соответствующих потенциалов:

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r); \quad (1.2)$$

$$V_{ext}(r) = -\frac{Z}{r}; \quad (1.3)$$

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r'; \quad (1.4)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}; \quad (1.5)$$

$$\rho(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2. \quad (1.6)$$

Потенциал (1.3) описывает потенциальную энергию ядер с зарядом Z , которые согласно адиабатическому приближению (приближению Борна-Оппенгеймера) считаются неподвижными и образуют электростатическое поле, в котором движутся электроны. Выражение (1.4) представляет собой потенциал Хартри. Выражения (1.3) и (1.4) в сумме описывают приближение Хартри, согласно которому каждый электрон движется в эффективном одночастичном потенциальном поле $V_{ext}(r) + V_H(r)$, где $V_H(r)$ определяет потенциальное поле, созданное всеми остальными электронами с плотностью $\rho(r)$. Электронная плотность может быть определена с помощью выражения (1.6), где индекс j пробегает по всем состояниям, которые заполнены электронами в соответствии с принципом Паули. Согласно теоремам Кона-Хюэнберга системе взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем поле, можно поставить в однозначное соответствие систему невзаимодействующих электронов с той же электронной плотностью. Тем самым, осуществляется переход от трудно решаемой многочастичной задачи с многоэлектронным гамильтонианом к вспомогательной одночастичной задаче, решение которой дает ту же энергию основного состояния. При таком переходе все многоэлектронные эффекты и взаимодействия учитываются с помощью обменно-корреляционной энергии $V_{xc}(r)$.

Обменно-корреляционную энергию можно записать в следующем виде:

$$V_{xc} = (T - T_S + U - V_H), \quad (1.7)$$

где, T – кинетическая энергия взаимодействующих частиц; T_S – кинетическая энергия свободных частиц в системе; U – энергия кулоновского взаимодействия и V_H – энергия Хартри. Проблема точного вычисления электронной структуры во многом связана со сложностью учета эффектов электрон-электронного взаимодействия ввиду того, что между электронами действуют кулоновские силы отталкивания. В рамках приближения Хартри-Фока электрон-электронное взаимодействие описывается антисимметричной волновой функцией, поскольку электроны являются частицами с полуцелым спином (фермионами). Антисимметрия волновой функции создает пространственное разделение между электронами с одинаковыми спинами и приводит к ослаблению кулоновского отталкивания, для учета которого в функционал полной энергии вносится вклад, называемый обменной энергией. В случае пространственного разделения электронов, имеющих противоположные спины, кулоновская энергия электронной системы может уменьшиться за счет увеличения кинетической энергии электронов. Разность между точной энергией нерелятивистского уравнения Шредингера и энергией, рассчитанной в приближении Хартри-Фока, называется корреляционной энергией [42].

Точные аналитические выражения для обменно-корреляционной энергии получены только для частного случая газа свободных электронов. Поэтому для определения обменно-корреляционной энергии сложных систем применяют различные приближения. Одним из самых простых является приближение локальной электронной плотности (local density approximation – LDA), в рамках которого электронную плотность можно рассматривать как плотность однородного электронного газа. Выражение для обменно-корреляционной энергии в приближении LDA имеет следующий вид:

$$E_{xcGGA} = \int \vartheta_{xcGGA}(\rho(r))\rho(r)d^3r, \quad (1.8)$$

где $\vartheta_{xc}(\rho)$ - обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа. В работе [43] в первый раз была получена обменная часть энергии для однородного газа согласно формуле:

$$\vartheta_x(\rho) = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (1.9)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.10)$$

Оценка корреляционного вклада была составлена Вигнером Е. П. [44]:

$$\vartheta_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s} + 7.8, \quad (1.11)$$

и позднее улучшена Сиперли Д. М. [45] с приведением интерполяционной формулы вида:

$$\vartheta_{xc}(\rho) = -\frac{1.222}{r_s} - 0.066 \ln\left[1 + \frac{11.4}{r_s}\right]. \quad (1.12)$$

С помощью метода Монте-Карло было показано, что точность вычислений корреляционной энергии с помощью выражения (1.12) составляет ~1%. На рисунке 1.1 проиллюстрирована основная идея приближения LDA [46]. На рисунке 1.1 по оси абсцисс откладываются значения, пропорциональные плотности однородного электронного газа. По оси ординат отложены значения обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа. В реальных атомно-молекулярных системах, где распределение электронной плотности, как правило, неоднородно, приближение LDA дает довольно приемлемые результаты. Оно с высокой точностью описывает простые металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, в частности, переходные металлы [35].

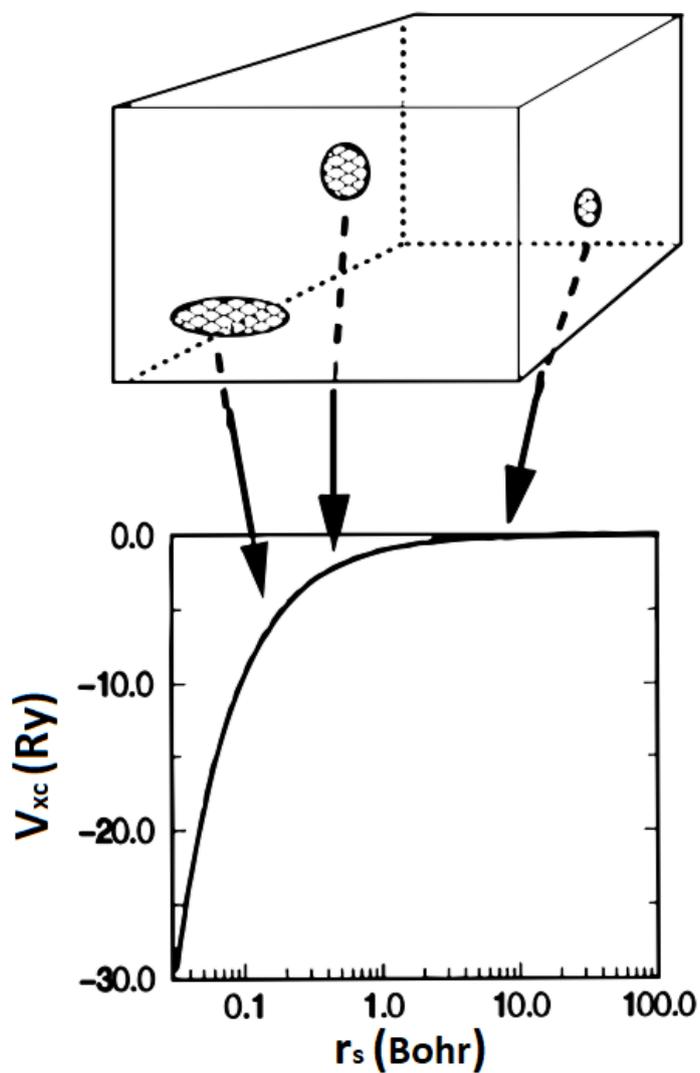


Рисунок 1.1 – Схематичная иллюстрация идеи, лежащей в основе приближения LDA [46]. По горизонтальной оси отложены значения, пропорциональные плотности однородного электронного газа. По вертикальной оси отложены значения обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа

Дальнейшее развитие приближения LDA привело к созданию обобщенного градиентного приближения (generalized gradient approximation– GGA), в рамках которого предполагается, что обменно-корреляционная энергия зависит и от электронной плотности, и от её градиента [47]:

$$v_{xcGGA} = \int f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) dr, \quad (1.13)$$

где $f[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ – некоторая аналитическая функция, которая может быть параметризована различным образом. Наиболее широко распространены параметризации PW91 (Пердью-Ванга) [48] и PBE (Пердью-Бёрке-Эрнцерхофа) [49].

В рамках DFT моделирования важно учитывать различия между валентными (на внешних орбиталях) и остовными (на внутренних орбиталях) электронами. Расположенные вблизи атомного ядра остовные электроны сильнее ощущают кулоновское притяжение с его стороны, вследствие чего возникают сильные осцилляции волновой функции электронов, корректный учет которых повышает сложность вычислений. Для устранения этой проблемы используется приближение псевдопотенциала [50, 51], в основе которого согласно лежит идея замены остовных электронов и сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, в том числе и релятивистские эффекты. Правомерность использования приближения псевдопотенциала также подтверждается тем, что именно валентные электроны вносят наибольший вклад в физические свойства многоэлектронных систем [52]. Рисунок 1.2 иллюстрирует схематическое представление полноэлектронного потенциала и псевдопотенциала, а также соответствующие им волновые функции.

В программе SIESTA, применяемой для решения задач диссертационного исследования, используются нормосохраняющие (для них выполняются условия сохранения заряда и непрерывности) полулокальные псевдопотенциалы, построенные по схеме Труллера-Мартинса [53]. Нелокальные компоненты

\widehat{V}_{KB} псевдопотенциалов определяются согласно схеме Клейнмана-Биландера [54]:

$$\widehat{V}_{PS} = V_{local}(r) + \widehat{V}_{KB}, \quad (1.14)$$

$$\widehat{V}_{KB} = \sum_{l=0}^{l_{max}^{KB}} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=1}^{N_e^{KB}} |\chi_{lmn}^{KB}\rangle v_{ln}^{KB} \langle \chi_{lmn}^{KB}|, \quad (1.15)$$

$$v_{ln}^{KB} = \langle \varphi_{ln} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln} \rangle, \quad (1.16)$$

$$\delta V_l(r) = V_l(r) - V_{local}(r), \quad (1.17)$$

$$\chi_{lmn}^{KB}(R) = \chi_{lm}^{KB}(r) Y_{lm}(\widehat{R}), \quad (1.18)$$

где $r = |R|$, $\widehat{R} = \frac{R}{r}$, сферическая гармоника $Y_{lm}(\widehat{R})$; l, m, n – квантовые числа,

$$\chi_{lm}^{KB}(r) = \delta V_l(r) \varphi_{ln}(r). \quad (1.19)$$

Функции φ_{ln} можно выразить через собственные значения ψ_{ln} полулокального псевдопотенциала при значениях энергии ε_{ln} с использованием схемы ортогонализации, предложенной Блохом [55, 56]:

$$\varphi_{ln}(r) = \psi_{ln}(r) - \sum_{n'=1}^{n-1} \varphi_{ln'}(r) \frac{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \psi_{ln'} \rangle}{\langle \varphi_{ln'} | \delta V_l(r) | \varphi_{ln'} \rangle}, \quad (1.20)$$

В этом случае уравнение Кона-Шэма запишется в следующем виде:

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \varepsilon_{ln} \psi_{ln}(r). \quad (1.21)$$

Локальная компонента псевдопотенциала $V_{local}(r)$ должна быть равна полноэлектронному потенциалу за пределами радиуса обрезания псевдопотенциала r_{core} . Таким образом, при $r > r_{core}$ $\delta V_l(r) = 0$.

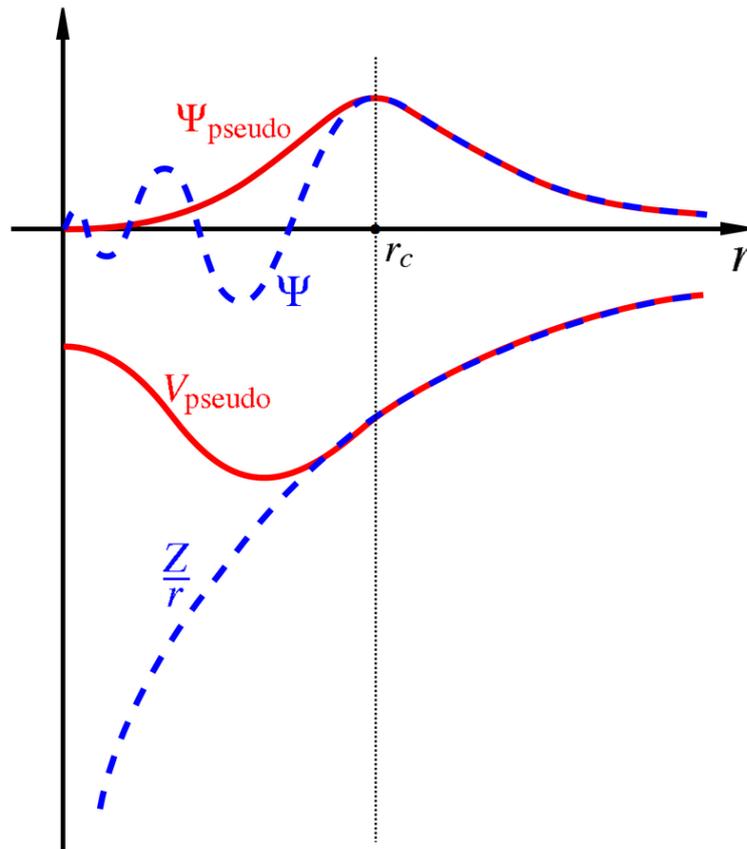


Рисунок 1.2 – Схематическое представление полноэлектронного потенциала (синяя кривая Z/r) и псевдопотенциала (красная кривая V_{pseudo}) и соответствующих им волновых функций Ψ и Ψ_{pseudo} . Точка r_c , отмеченная на оси абсцисс, соответствует расстоянию, при котором сшиваются полноэлектронный потенциал и псевдопотенциал, а также псевдоволновая и истинная волновые функции

В ПП SIESTA потенциал $V_{local}(r)$ представлен в реальном (прямом) пространстве, а матричные элементы нелокальной компоненты достаточно быстро и точно вычисляются с помощью двухцентровых интегралов. Для сглаживания потенциала $V_{local}(r)$ выполняется оптимизация, в результате которой он становится равным потенциалу, создаваемому распределением положительного заряда в следующей форме:

$$\rho^{local}(r) \propto \exp \left[- \left(\frac{\sinh(abr)}{\sinh(b)} \right)^2 \right], \quad (1.22)$$

где a и b выбираются таким образом, чтобы обеспечить одновременно и оптимальную локализацию в прямом пространстве, и сходимость в обратном пространстве. В программе SIESTA по умолчанию заданы значения коэффициентов $a = \frac{1.82}{r_{core}}$, $b = 1$, установленные путем многочисленных расчетов. Поскольку за пределами радиуса обрезания псевдопотенциала $V_l(r) = V_{local}(r)$, член $\chi_{lm}^{KB}(r)$ строго равен нулю за пределами этого радиуса независимо от значения ϵ_{ln} .

1.1.2 Базисный набор

Орбитали Кона–Шэма в рамках метода DFT записываются либо в приближении МО ЛКАО (молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей), либо в базисе плоских волн. Представление волновой функции в виде МО ЛКАО позволяет наиболее точно описывать соединения с ионной и ионно-ковалентной связью, а представление в базисе плоских волн наилучшим образом подходит для описания металлов. В программе SIESTA используется базис численных атомных орбиталей (Numerical Atomic Orbitals — NAO), позволяющий снизить вычислительную сложность расчетов за счет того, что для описания валентных атомных орбиталей применяются функции, которые обращаются в нуль при превышении радиуса обрезания псевдопотенциала r_{core}

определенного значения. В пределах радиуса r_{core} базисные атомные орбитали представлены в виде произведения радиальной и угловой составляющих:

$$\phi_{lmn}(R) = \phi_{ln}(r)Y_{lm}(\hat{R}), \quad (1.23)$$

В общем случае может существовать сразу несколько орбиталей с одной и той же угловой функцией, но различными радиальными составляющими, которые формируют так называемый базис «множества- ζ » («multiple- ζ ») [39]. Радиальные функции $\phi_{ln}(r)$ определяются интерполяцией кубическим сплайном, заданным значениями функций на радиальной сетке.

В случае минимального базисного набора («single- ζ ») эффективным является метод Санки и Никлевски [34], в рамках которого базисными орбиталями являются собственные функции гамильтониана для (псевдо) атомов внутри сферической области, радиус которой может быть различным для каждой орбитали. Другими словами, базисные орбитали представляют собой зависящие от углового момента числовые собственные функции $\phi_l(r)$ атомного псевдопотенциала $V_l(r)$ для энергии $\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l$, выбранной таким образом, чтобы первый узел $\phi_l(r)$ наблюдался при выбранном радиусе отсечки r_l^c :

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right] \phi_l(r) = (\varepsilon_l + \delta\varepsilon_l) \phi_l(r). \quad (1.24)$$

На практике эффективность базиса «multiple- ζ » существенным образом зависит от радиусов удержания различных орбиталей, поэтому широкое распространение получила схема валентного расщепления орбиталей. Согласно этой схеме первая орбиталь (first- ζ орбиталь) представляется линейной комбинацией орбиталей гауссового типа, подстроенной под атомные собственные функции, вторая орбиталь (second- ζ орбиталь) строится путем замены в пределах радиуса расщепления r_l^s одной из орбиталей гауссового типа, входящей в линейную комбинацию первой орбитали в виде полинома:

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2), & r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r), & r \geq r_l^s \end{cases} \quad (1.25)$$

где a_l и b_l определяются из условия непрерывности функции $\phi_l(r)$ и ее производной в точке r_l^s . Орбитали с большим числом орбитальных экспонент ζ представляются аналогичным образом путем введения большего количества орбиталей гауссового типа. Для достижения хорошей сходимости расчетов, наряду с орбиталями валентных электронов, необходимо также включать поляризационные орбитали, учитывающие деформации, вызванные образованием связи. Как правило, рассматривают валентные псевдоатомные орбитали:

$$\phi_{lm}(r) = \phi_l(r)Y_{lm}(r). \quad (1.26)$$

Для поляризации орбитали прикладывается электрическое поле ξ вдоль оси z . Используя теорию возмущений первого порядка, получаем уравнение вида:

$$(H - E)\delta\phi = -(\delta H - \delta E)\phi \quad (1.27)$$

где $\delta H = Ez$ и $\delta E = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0$ ввиду нечетности δH . Согласно правилам отбора возмущенная орбиталь будет иметь только компоненты с $l' = l \mp 1, m' = m$:

$$\delta H_{\phi_{lm}}(r) = (\xi_r \cos\theta)(\phi_l(r)Y_{lm}(r)) = \xi_r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1} + c_{l+1}Y_{l+1,m}) \quad (1.28)$$

и

$$\delta\phi_{lm}(r) = \varphi_{l-1}(r)Y_{l-1}(r) + \varphi_{l+1}(r)Y_{l+1}(r). \quad (1.29)$$

Поскольку в общем случае в базисном наборе уже существуют орбитали с угловым моментом $l - 1$, выбирается компонента $l + 1$. Подставляя (1.29) и (1.28)

в (1.27), умножая на $Y_{l+1,m}^*$ и интегрируя по угловым переменным получаем уравнение вида:

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \phi_{l+1}(r) = -r\phi_l(r), \quad (1.30)$$

где уже исключены ξ и c_{l-1} , которые влияют только на нормировку функции $\phi_{l+1}(r)$. Поляризационные орбитали включены в базисный набор в виде $\phi_{l+1,m}(r) = N\phi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(r)$, где N – нормировочная константа.

Следует отметить, что в диссертационной работе используется двухэкспоненциальный поляризационный базисный набор DZP, обеспечивающий надлежащий баланс между хорошей сходимостью расчетов и разумными вычислительными затратами.

1.1.3 Энергия Ферми

Энергия Ферми системы определяется как увеличение энергии основного состояния системы при добавлении одного электрона [57]:

$$2 \sum_{i=1} f(\varepsilon_i, E_f) = N \quad (1.31)$$

где E_f – энергия Ферми, f – функция Ферми-Дирака, ε_j – значение энергии электрона в состоянии j (суммирование ведется по всем занятым состояниям), N – число электронов в системе, где множитель 2 учитывает наличие спина. Функция Ферми-Дирака показывает вероятность нахождения электрона на уровне с энергией ε_j :

$$f(\varepsilon_j, E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_j - E_f}{k_B T}\right)}, \quad (1.32)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура. На рисунке 1.3 изображены кривые функции Ферми-Дирака для трех различных температур. При $T=0$ К функция $f(\varepsilon_j, E_F)$ принимает ступенчатый характер и имеет резкий переход от валентной зоны к зоне проводимости (в случае полупроводника). Вероятность заселения электронами уровней в зоне проводимости равна нулю, а в валентной зоне равна единице. При $T>0$ °К появляется небольшая вероятность заселения электронами уровней в зоне проводимости, а вероятность заселения уровней в валентной зоне соответственно снижается. Таким образом, величина энергии Ферми для атомарной структуры при низких температурах показывает максимальную энергию, которую могут иметь электроны в структуре.

Рассчитать энергию Ферми можно путем интегрирования по энергии плотности электронных состояний (DOS):

$$N = 2 \int_{-\infty}^{\infty} DOS(E) F_T(E - E_f) dE. \quad (1.33)$$

С учетом заполненных электронных состояний выбирается такое значение E_f , чтобы число N было равно полному числу электронов в рассматриваемой системе.

1.2 Поиск равновесного состояние атомной структуры

Выявление равновесного состояния атомной структуры осуществляется в результате решения алгебраической задачи поиска глобального минимума полной энергии системы. В качестве варьируемых параметров выступают все координаты всех атомов исследуемой супер-ячейки структуры, а также длины векторов трансляцией этой супер-ячейки. Процесс поиска равновесного состояния называют также процессом оптимизации, или релаксацией атомной структуры. При этом выделяют два цикла оптимизации: 1) внешний цикл, в котором оптимизируется плотность заряда; 2) внутренний цикл, в котором оптимизируются волновые функции. Как правило, большинство методов оптимизации используют схему диагонализации матрицы Гамильтона,

базирующуюся на методе сопряженных градиентов [58]. Для смешивания плотности используется метод Пулая [59], реализованный в программе SIESTA.

Суть применяемого подхода к поиску равновесного состояния структуры с помощью программы SIESTA заключается в следующем.

1) На основе информации об атомной конфигурации супер-ячейки и её электронного строения задается начальная электронная плотность – так называемая «initial guess».

2) Вычисляется потенциал Кона-Шэма, который включает в себя обменно-корреляционный потенциал, потенциал Хартри и псевдопотенциал (внешний потенциал).

3) Строятся волновые функции $\psi_{ln}(r)$ и рассчитываются энергии ϵ_{ln} согласно (1.21).

4) Уточняется значение электронной плотности $\rho(r)$, и проверяется выполнение критериев сходимости.

На рисунке 1.3 показана упрощенная блок-схема интегрирования уравнений Кона-Шэма. Интегрирование может проводиться как для случая одноточечного расчета (single point calculation), так и для серии расчетов в случае запуска цикла оптимизации координат атомов и длин векторов трансляции супер-ячейки. В большинстве случаев начальные координаты атомов исследуемой системы не соответствуют глобальному минимуму полной энергии системы. Первоначальная конфигурация является лишь отправной точкой для поиска равновесной конфигурации рассматриваемой структуры. Конечной целью оптимизации является получение такой атомистической модели структуры, длины межатомных связей которой были бы близки к апробированным экспериментально данным для выбранного типа соединений.

Далее будут рассмотрены наиболее известные и широко применяемые алгоритмы оптимизации атомной структуры, реализованные в программе SIESTA, а именно метод сопряженных градиентов (CG method) [60] и метод Бройдена (Broyden method) [61].

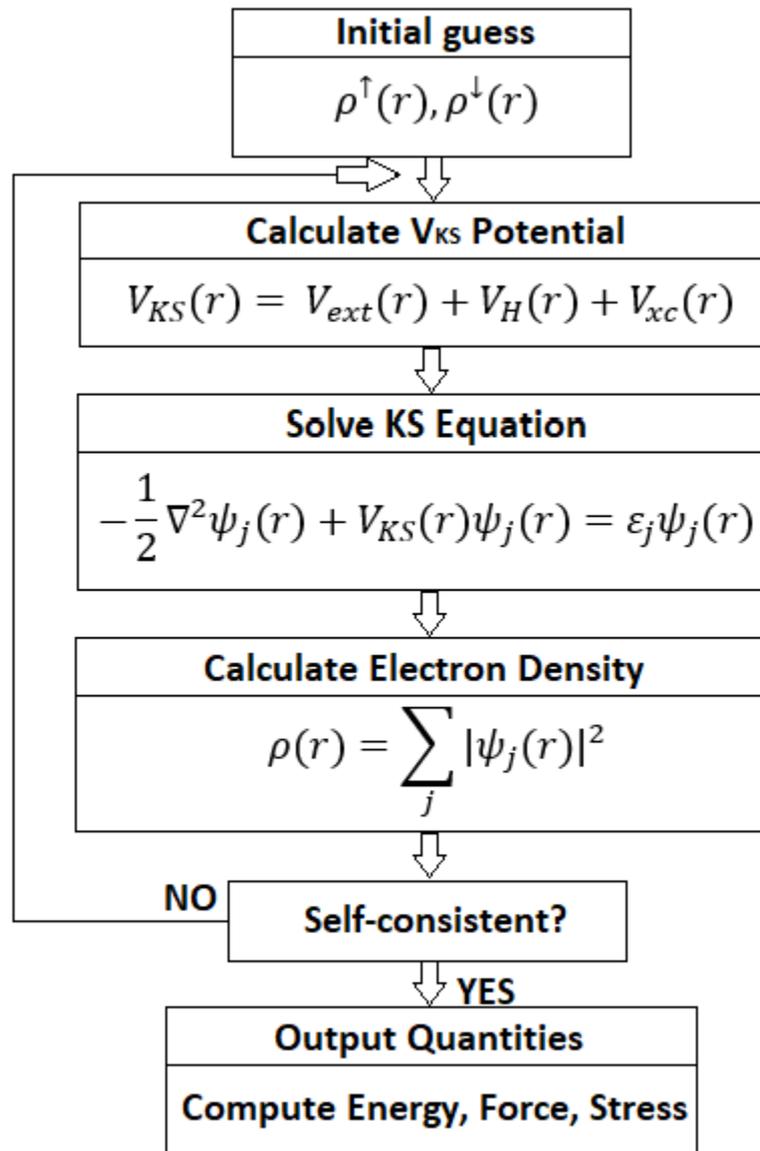


Рисунок 1.3 – Блок-схема интегрирования уравнений Кона-Шэма

1.2.1 Метод сопряженных градиентов

Метод сопряженных градиентов относится к группе итерационных методов [60]. Этот метод использует значение градиента энергии исследуемой системы, рассчитанного на предыдущих итерациях. Если \vec{r}_n — радиус-вектор частицы в некоторый момент времени n , а $U(\vec{r}_n)$ — энергия системы в текущий момент времени, то положение частицы в момент времени $n+1$ определяется выражением:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n - k_n \vec{g}_n, \quad (1.34)$$

где величины k_n и \vec{g}_n задаются выражениями:

$$\begin{aligned} \vec{g}_n &= \nabla U(\vec{r}_n) + \gamma_n \vec{h}_{n-1}, \text{ и} \\ k_n &= \frac{(\nabla U(\vec{r}_n))^2}{(\nabla U(\vec{r}_{n-1}))^2} \gamma. \end{aligned} \quad (1.35)$$

1.2.2 Метод Бroyдена

Метод Бroyдена также, как и метод сопряженных градиентов относится к группе итерационных методов [61]. В рамках этого метода для начального вектора x_0 искомой системы уравнений $\varphi_i(x) = 0$ строится матрица Якоби на основе конечно-разностной аппроксимации производных $J_0(x_0)$. Далее в результате решения системы уравнений $J_0(x_0)\Delta x = -\varphi(x_0)$ находится вектор приближения $x_{j+1} = x_j + \Delta x$. На следующих шагах итерационного процесса матрица Якоби рассчитывается по формуле Бroyдена:

$$J_{j+1} = J_j + \frac{(y_j - J_j \Delta x_j) \Delta x_j^r}{\Delta x_j^r \Delta x_j}, \quad (1.36)$$

где $y_j = \varphi(x_{j+1}) - \varphi(x_j)$. Если точность полученного результата не удовлетворяет заданным условиям поиска, то цикл повторяется.

Оба описанных метода обеспечивают высокую скорость сходимости расчетов при решении задач оптимизации.

1.3 Методы молекулярной динамики в моделировании наноструктур

1.3.1 Квантовая молекулярная динамика

Метод квантовой молекулярной динамики был предложен в работе Кара-Парринелло [62]. В этом методе межатомные взаимодействия описываются в рамках теории DFT. В теории Кара-Парринелло рассматривается система взаимодействующих электронов и ионов, при этом движение ядер характеризуется набором координат $\{R_I\}$ и описывается с точки зрения классической физики, а движение электронов описывается с точки зрения квантовой механики с помощью волновых функций $\{\psi_i\}$. Силы, действующие на ядра со стороны электронов, определяются в результате решения уравнения Шредингера для электронов, находящихся в основном состоянии. Уравнения модели Кара-Парринелло записываются в виде:

$$\begin{aligned} M_I \frac{d^2 R_I}{dt^2}(t) &= -\frac{\partial}{\partial R_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}], \\ \mu_I \frac{d^2 \psi_i}{dt^2}(t) &= -\frac{\partial}{\partial \psi_i^*} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] + \sum \Lambda_{ij} \psi_{ij}, \end{aligned} \quad (1.37)$$

где M_I и R_I – масса и координата ядра I , μ_I – фиктивная масса электрона, ψ_i – орбитали Кона-Шэма и E_{KS} – энергия (потенциал) Кона-Шэма. Последний член в уравнении (1.37) описывает голономные связи, которые учитываются требованием ортогональности орбиталей. Силы, действующие на ионы ($-\frac{\partial}{\partial R_I}$) и электроны ($-\frac{\partial}{\partial \psi_i^*}$), вычисляются на каждом шаге моделирования так же, как и множители Лагранжа Λ_{ij} . Энергия Кона-Шэма E_{KS} записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{R_I\}] &= \sum_i^{occ} f_i \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) \right] dr + \int U_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho'(r)}{|r-r'|} dr dr' \\ &+ E_{XC}[\rho] + E_I[\{R_I\}] \end{aligned} \quad (1.38)$$

где $U_{ext}(r)$ – ионный потенциал, $\rho(r)$ – электронная плотность, f_i – числа заселенности, E_{xc} – обменно-корреляционная энергия, E_I – электростатическое ион-ионное взаимодействие.

1.3.2 Метод классической молекулярной динамики, реализованный в программном пакете LAMMPS

Для молекулярно-динамического моделирования многоатомных систем (тысячи атомов), применяется реактивное силовое поле ReaxFF. В основе данной модели лежит предположение о том, что при расчете энергии взаимодействия между атомами ключевым параметром является кратность (порядок) связей, которая может быть определена на основании межатомного расстояния. Полная энергия системы в рамках модели ReaxFF определяется выражением вида [63]:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{vdw} + E_C, \quad (1.39)$$

где E_{bond} – энергия растяжения ковалентных связей, E_{val} – энергия изгиба валентных углов, E_{tors} – энергия торсионных (вращательных) взаимодействий, определяемая двухгранными валентными углами, E_{vdw} – энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия и E_C – энергия кулоновского взаимодействия. Энергии E_{over} и E_{under} учитывают изменение координационного числа при изменении расстояния между атомами, а энергия E_{pen} вводится для обеспечения устойчивости систем, в которых присутствуют атомы с двумя двойными связями. Порядок связи BO'_{ij} характеризует кратность связи между конкретной парой атомов в соединении, находящихся на расстоянии r_{ij} :

$$BO'_{ij} = \exp \left[P_{bo,1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{P_{bo,2}} \right] + \exp \left[P_{bo,3} \cdot \left(\frac{r_{ij}^\pi}{r_0} \right)^{P_{bo,4}} \right] + \exp \left[P_{bo,5} \cdot \left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_0} \right)^{P_{bo,6}} \right] \quad (1.40)$$

Из выражения (1.40) следует, что в порядок связи вносят вклад три экспоненциальных слагаемых, первое из которых описывает σ - связь, второе π - связь и третье – $\pi\pi$ - связь. На рисунке 1.4 демонстрируется определение порядка

связи на примере углеродных и водородных соединений. При межатомном расстоянии $\sim 1.5 \text{ \AA}$ вклад σ -связи близок к единице, а при расстоянии $\sim 2.5 \text{ \AA}$ он стремится к нулю. Формирование π -связи происходит при межатомном расстоянии $\sim 1.2 \text{ \AA}$, при расстоянии $\sim 1.75 \text{ \AA}$ она разрывается. Наконец, при межатомном расстоянии 1.0 \AA вклад $\pi\pi$ -связи равен единице, но уже при расстоянии $\sim 1.4 \text{ \AA}$ он резко снижается до нуля. В результате максимальный порядок связи в случае углерод – углеродной связи будет равен 3, а для связей углерод – водород и водород – водород максимальный порядок равен 1, поскольку в этом случае рассматривается вклад только σ -связи.

В случае отклонения порядка связи атома от его валентности ввод скорректированный порядок связи BO_{ij} :

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}), \quad (1.41a)$$

где

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2} \left(\frac{val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} + \frac{val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) \quad (1.41б)$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_2 \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \Delta'_j) \quad (1.41в)$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \ln \left[\frac{1}{2} \left(\exp(-\lambda_2 \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \Delta'_j) \right) \right] \quad (1.41г)$$

$$f_4(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3(\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5)} \quad (1.41д)$$

$$f_5(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{1 + \exp(-\lambda_3(\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_j) + \lambda_5)} \quad (1.41е)$$

Здесь, Val_i и Val_j это валентности i -того и j -того атома, Δ'_i и Δ'_j – степени отклонения суммы нескорректированных порядков связи вокруг атомного центра i -того и j -того атома, λ – эмпирические числовые корректировки.

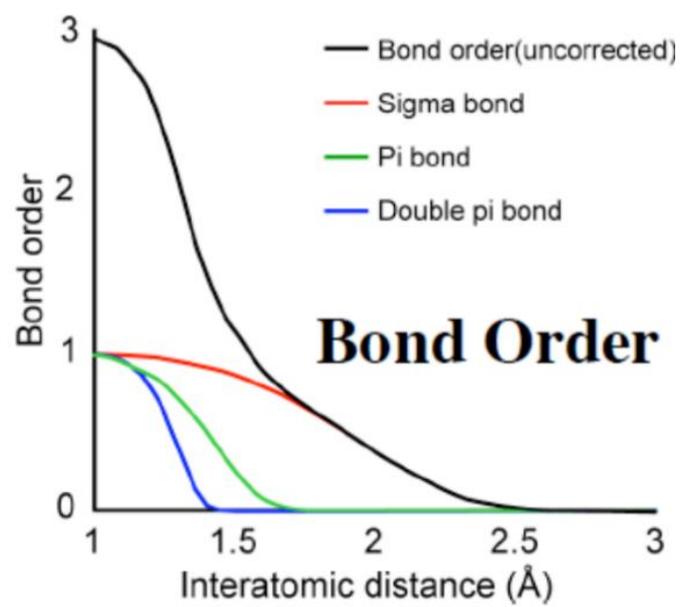


Рисунок 1.4 – Зависимость порядка связи углерод-углерод от межатомного расстояния [63]

С учетом скорректированного порядка связи выражение для расчета энергии ковалентной связи между атомами:

$$E_{bond} = -D_e \cdot BO_{ij} \cdot \exp \left[P_{be,1} \left(1 - BO_{ij}^{P_{be,1}} \right) \right], \quad (1.42)$$

Выражения для энергий E_{over} и E_{under} , учитывающих изменение координационного числа при изменении расстояния между атомами, имеют вид:

$$E_{over} = P_{over} \cdot \Delta_i \left(\frac{1}{1 + \exp(\lambda_6 \cdot \Delta_j)} \right), \quad (1.43)$$

$$E_{under} = -P_{under} \cdot \frac{1 - \exp(-\lambda_7 \cdot \Delta_i)}{1 + \exp(-\lambda_8 \cdot \Delta_i)} \cdot f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j), \quad (1.44)$$

$$\text{где } f_6(BO_{ij,\pi}, \Delta_j) = \frac{1}{1 + \lambda_9 \cdot \exp(\lambda_{10} \sum_{j=1} \Delta_j \cdot BO_{ij,\pi})}.$$

При этом поправка E_{over} вводится в том случае, когда Δ_j и $\Delta_j < 0$, а при Δ_j и $\Delta_j > 0$ в выражение полной энергии записывается E_{under} . Величины P_{over} и P_{under} берутся отдельно для каждого атома из табличных значений.

Для учета реактивности системы необходимо также обеспечить, чтобы вклад энергии валентного угла E_{val} в функционал полной энергии стремился к 0 при порядке связи, стремящемся к 0. Выражение для энергии валентного угла имеет вид:

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{ k_a - k_a \cdot \exp \left[-k_b (\theta_0 - \theta_{ijk})^2 \right] \right\} \quad (1.45a)$$

где

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - \exp(-\lambda_{11} \cdot BO_{ij}^{\lambda_{12}}), \quad (1.45б)$$

$$f_8(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{13} \cdot \Delta_j) + \exp(p_{v,1} \cdot \Delta_j)}, \quad (1.45в)$$

где θ_{ijk} – валентный угол, θ_0 – равновесное значение валентного угла, $k_a, k_b, p_{v,1}$ – эмпирические параметры, специфичные для каждого типа атома.

Член $f_7(BO_{ij})$ обеспечивает плавное сведение на нет вклада энергии валентного угла при диссоциации связи. Член $f_8(\Delta_j)$ учитывает влияние избыточной/недостаточной координации атома.

Энергетический вклад E_{pen} , обеспечивающий стабильность системы при наличии в ней атома с двумя двойными связями, имеет вид:

$$E_{pen} = \lambda_{19} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot \exp(-\lambda_{20} \cdot (BO_{ij} - 2)^2) \cdot \exp(-\lambda_{20} \cdot (BO_{jk} - 2)^2) \quad (1.46)$$

где

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j)}{1 + \exp(-\lambda_{21} \cdot \Delta_j) + \exp(\lambda_{22} \cdot \Delta_j)}. \quad (1.47)$$

Энергия торсионных (двухгранных или вращательных взаимодействий) с учетом скорректированного порядка связи записывается следующим образом:

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot \sin\theta_{ijk} \cdot \sin\theta_{jkl} \cdot \left[\frac{1}{2} V_2 \cdot \exp\left\{ p_l \left(BO_{jk} - 3 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) \right)^2 \right\} \right], \quad (1.48a)$$

где

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = [1 - \exp(-\lambda_{23} - BO_{ij})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} - BO_{jk})] \cdot [1 - \exp(-\lambda_{23} - BO_{kl})], \quad (1.48б)$$

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + \exp(-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j, \Delta_k))}{1 + \exp(-\lambda_{24} \cdot (\Delta_j, \Delta_k)) + \exp(-\lambda_{25} \cdot (\Delta_j, \Delta_k))}. \quad (1.48в)$$

Член V_2 в (1.48a) зависит от порядка связи в центральной связи BO_{jk} . Он максимален при $BO_{jk} = 2$ и быстро уменьшается при отклонении BO_{jk} от 2. Множители $\sin\theta_{ijk}$, $\sin\theta_{jkl}$, зависящие от валентного угла, обеспечивают нивелирование вклада энергии E_{tors} в функционал полной энергии, когда значение одного из двухвалентных углов (θ_{ijk} или θ_{jkl}) приближается к π .

Для учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий в рамках силового поля ReaxFF используется потенциал Морзе:

$$E_{vdw} = D_{ij} \left\{ \exp \left[\alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] \right\}, \quad (1.49a)$$

где

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left(\frac{1}{\lambda_w} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{\frac{1}{\lambda_{28}}}. \quad (1.49b)$$

За счет включения экранированного взаимодействия (1.49б) можно избежать чрезмерного отталкивания на близких расстояниях между атомами.

Для корректировки перекрытия атомных орбиталей атомов на близких расстояниях вводится экранированный потенциал кулоновского взаимодействия:

$$E_c = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}}}. \quad (1.50)$$

1.4 Квантовый метод описания электронного транспорта

Для расчета удельной электропроводимости исследуемых структур применяется метод неравновесных функций Грина-Келдыша и формализм Ландауэра-Буттикера [64-70]. Согласно формализму Ландауэра-Буттикера, в отсутствие напряжения между стоком и истоком уровни Ферми обоих контактов равны, но, если приложить напряжение между стоком и истоком, то произойдет смещение уровней Ферми, которое приведет к перемещению электронов с одного контакта на другой через локализованные состояния проводящего канала. В данной работе применялась модель когерентного транспорта электронов. Эта модель описывает только упругие столкновения электронов с атомами кристаллической решетки при движении через канал проводимости. При этом вследствие массивности стока и истока выделением тепла пренебрегают, поэтому

в этом случае не происходит потерь энергии электронов, движущихся через проводящий канал.

В рамках формализма Ландауэра-Буттикера электропроводность G наноструктуры записывается следующим образом:

$$G = \frac{I}{V} \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE, \quad (1.51)$$

где $T(E)$ — функция пропускания электронов, описывающая квантово-механическую прозрачность проводящего канала (исследуемой структуры), заключенного между стоком и истоком, E_F — энергия Ферми контактов, к которым подсоединена исследуемая структура, e — заряд электрона, h — постоянная Планка. Величина $2e^2/h$ представляет собой квант проводимости — минимально возможное значение электропроводности с учетом спина электрона. Функция $F_T(E)$, описывающая тепловое уширение энергетических уровней, рассчитывается следующим образом:

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_b T} \operatorname{sech}^2 \frac{E}{2k_b T} \quad (1.52)$$

где k_b — постоянная Больцмана, T — температура. Наибольший вклад в величину электропроводности вносят значения $T(E)$ вблизи значения энергии Ферми ± 0.35 эВ, поэтому при расчетах $T(E)$ можно ограничиться диапазоном энергий ($E_F - 0.35$ эВ; $E_F + 0.35$ эВ). Функция $T(E)$ определяется выражением:

$$T(E) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \operatorname{Tr} \left(\Gamma_{source}(E) G_C^A(E) \Gamma_{drain}(E) G_C^R(E) \right), \quad (1.53)$$

где $G_C^A(E)$ и $G_C^R(E)$ — опережающая и запаздывающая матрицы Грина, описывающие контакт с электродами, $\Gamma_{source}(E)$ и $\Gamma_{drain}(E)$ — матрицы уширения уровней для истока и стока соответственно. Использование функций Грина позволяет решать нестационарное уравнение Шредингера для многоатомных систем. Запаздывающая матрица Грина описывается выражением:

$$G_C^R(E) = \left[E^+ S_C - H_C - \sum_i \sum_i(E) \right], \quad (1.54)$$

где E^+ – единичная матрица, S_C – матрица перекрытия, H_C – гамильтониан проводящего канала, а \sum_i – матрица собственных энергий i -го контакта. Опережающая $G_C^A(E)$ и запаздывающая $G_C^R(E)$ матрицы Грина связаны между собой операцией эрмитова сопряжения.

При описании взаимодействия стока и истока с проводящим каналом необходимо вводить комплексные поправки к гамильтониану в виде матрицы собственных энергий электродов:

$$\sum_i(E) = [E^+ S_i^+ - \tau_i^+] G_0^i(E) (E^+ S_i - \tau_i) \quad (1.55)$$

где τ_i – та часть гамильтониана, которая характеризует взаимодействие i -го контакта с проводящим каналом, $G_0^i(E)$ – матрица Грина для изолированного i -го контакта, которая вычисляется по формуле (1.54). Матрицы собственных энергий являются комплексными, в которых действительная часть связана со сдвигом энергетических уровней проводящего канала, а мнимая – с уширением этих уровней [23]; матрицы уширения уровней для стока и истока представляют собой удвоенные мнимые части матриц собственных энергий тех же контактов:

$$\Gamma_i(E) = i \left(\sum_i(E) - \sum_i^*(E) \right). \quad (1.56)$$

Функция $T(E)$ обозначает суммарную по всем каналам вероятность перехода через проводящий канал электрона с энергией E . Для бесконечного кристалла $T(E)$ в одной точке обратного пространства имеет ступенчатый вид с целыми значениями на каждой ступеньке. Точность расчета $T(E)$ определяется сеткой разбиения обратного пространства для двумерных и трехмерных структур, обладающих трансляционной симметрией.

1.5 Новая методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок и вычисления количества связанных атомов

Как было отмечено во введении, данная работа посвящена, в том числе, изучению процессов заполнения литием и натрием графен/ОУНТ тонких плёнок с большим количеством нанополостей. Для осуществления этого исследования была разработана методика заполнения нанополостей атомами тех или иных химических элементов. Суть методики заключается следующем.

На основании информации о ковалентных радиусах атомов супер-ячейки графен/ОУНТ композита и атомов, заполняющих нанополости композита, выполняется построение координатной сетки структуры. В нашем случае, нанополости графен/ОУНТ композита заполнялись атомами лития/натрия, которые должны были находиться на некотором расстоянии и от углеродного каркаса, и от кластеров кремния, также заполняющих нанополости. Эти расстояния определялись как сумма ковалентных радиусов углерода и лития/натрия, и как сумма ковалентных радиусов кремния и лития/натрия. Таким образом, строится сетка из элементарных кубических ячеек, где длина ребра одной ячейки составляет из ковалентных радиусов двух рассматриваемых атомов. При добавлении нового атома в структуру его координаты задаются таким образом, чтобы он находился не в центре элементарного куба, а был смещен на малую случайную величину, что обеспечивает случайный характер расположения добавленных атомов.

Эта методика алгоритмизирована и реализована программно на языке Python 3. В программе имеется возможность изменять концентрацию добавленных атомов путем исключения случайных элементарных кубических ячеек в таком количестве, при котором оставшееся их число удовлетворяло бы условию искомой концентрации. Также при добавлении атома проводится проверка на взаимное расположение добавленных атомов с углеродным каркасом и кластерами кремния. Если межатомное расстояние оказывается меньше установленного, то добавленный атом исключается из системы. Границы заполнения соответствуют векторам трансляции супер-ячейки и задаются

пользователем. В этом случае соседними ячейками могут являться ячейки, находящиеся с противоположной стороны рассчитываемой области.

Предложенная методика обладает рядом преимуществ. В частности, для минимизации времени работы программы рассматриваются только ближайшие элементарные ячейки. Из-за случайного характера смещения атомов в элементарных кубических ячейках заполнение может привести к разному числу добавленных атомов, поэтому работа алгоритма повторяется.

Еще одним достоинством методики является возможность решать с ее помощью задачу по выявлению в равновесной структуре атомов лития/натрия, связанных с атомами углерода и другими атомами кластеров, заполняющих нанополости. Эта возможность реализуется путем расчета минимального расстояния для двух типов атомов в структуре, и, если минимальное расстояние совпадает с длиной связи для выбранных типов атомов, то в программе фиксируется наличие ковалентной связи. Стоит отметить, что длины связи между двумя типами атомов, как правило, немного отличаются друг от друга, но лежат в определенном интервале, поэтому пользователь программы задает не фиксированную длину, а диапазон значений длин связей.

Заключение к первой главе

В первой главе описаны физико-математические основы используемых в диссертационной работе методов исследования атомного строения и физических свойств графен/ОУНТ композитных тонких плёнок, модифицированных кластерами и атомами различных типов: метод DFT, квантовая молекулярная динамика Кара-Паринелло, эмпирическая молекулярная динамика с реактивным силовым полем ReaxFF, метод неравновесных функций Грина-Келдыша, формализм Ландауэра-Буттикера. Особое внимание уделено таким вопросам, как выбор базисного набора при проведении DFT-расчетов, методика вычислений энергии Ферми, ключевые моменты процедуры поиска равновесного состояния

атомной структуры. Также приведены особенности реализации указанных выше методов и подходов в применяемых программных пакетах SIESTA и Lammmps.

Разработана новая методика заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок атомами лития/натрия и вычисления количества связанных атомов лития/натрия с атомами углеродного каркаса и кластеров. Новая методика была алгоритмизирована и реализована программно. Основные преимущества перед другими подобными методиками: 1) разработанная методика осуществляет сразу две функции, а именно заполняет нанополости атомами и решает обратную задачу поиска образовавшихся ковалентных связей между атомами лития/натрия с каркасом и кластерами, заполняющими нанополости; 2) для минимизации времени работы программы, реализующей методику, не проводится сравнение расстояний между выбранным атомом и всеми остальными атомами, а рассматриваются только ближайшие элементарные ячейки; 3) обеспечивается случайный характер расположения атомов лития/натрия.

Глава 2 Атомная структура, энергетические и электрофизические характеристики графен/ОУНТ тонких плёнок, модифицированных кластерами кремния, при заполнении нанополостей литием и натрием

Одна из первых работ, посвященных моделированию гибридных наноструктур на основе вертикально ориентированных ОУНТ и графена, была опубликована учеными Токийского технологического института в начале 2000-х годов [71]. В этой работе рассматривались атомистические модели гибридных структур графен/ОУНТ с нанотрубками типа «кресло» с индексами хиральности (6,6), которые располагались в шахматном порядке на листе графена. С помощью метода сильной связи были рассчитаны зонные структуры исследуемых гибридов, на основании которых были сделаны выводы о полупроводниковых свойствах гибридного материала графен/ОУНТ. В дальнейшем методами математического моделирования проводился целый ряд исследований механических и теплопроводящих свойств структур так называемого колонного графена (вертикально ориентированные ОУНТ расположены в шахматном порядке между двумя листам графена и ковалентно с ним связаны) [72-77]. В работах [72-74] было показано, что 3D-структуры колонного графена на основе ОУНТ (6,6) могут рассматриваться в качестве перспективных термоинтерфейсных материалов благодаря высоким значениям теплопроводности (~ 390 Вт/м/К) вдоль всей протяженности структуры. При этом с помощью метода неравновесной молекулярной динамики и силового поля AIREBO было установлено, что существенную роль в процессе теплопереноса играют расстояние между нанотрубками и их длина, что связано с рассеянием фононов, возникающих на переходах УНТ-графен в этих наноструктурах. В работе [77] методом молекулярной динамики с применением силового поля AIREBO проводились исследования упругих и прочностных свойств 3D структур колонного графена на основе ОУНТ (6,6), по результатам которых выявлено, что 3D-структуры графен/ОУНТ демонстрируют превосходную эластичность со значительным пределом упругости при деформации сжатия ($\epsilon=0.56$) и растяжения ($\epsilon=0.55$).

Напротив, явления транспорта электронов в вертикальных структурах графен/ОУНТ остаются малоизученными [78,79]. В одной из немногих работ на эту тему проводились расчеты функций пропускания $T(E)$ для вертикальных структур (4,4) и (8,0) ОУНТ-графен [78]. Авторами установлено, что для структур (4,4) ОУНТ-графен $T(E)$ составляет от 0.01 до 1 и демонстрирует слабую зависимость от длины ОУНТ в диапазоне 2.2–4.2 нм, в то время как для структур (8,0) ОУНТ-графен наблюдалась сильная зависимость $T(E)$ от длины ОУНТ.

Вертикальные композитные структуры графен/УНТ успешно синтезируются. Наиболее распространенным методом синтеза таких структур является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [20–22, 80–82]. На рисунке 2.1 показаны снимки плёнок графен/УНТ с вертикально ориентированными нанотрубками [20]. Альтернативным методом синтеза вертикальных структур графен/УНТ является синтез на металлических катализаторах (Fe или Ni) [83,84]. Было обнаружено, что, варьируя толщиной плёнки катализатора в диапазоне от 0.2 нм до 1 нм, можно получать, как ОУНТ (толщина 0.5 нм), так и МУНТ.

3D-композиты на основе графена с вертикально ориентированными УНТ, бесшовно соединенными с графеном, применяются в качестве материала для изготовления электродов ионисторов. Как отмечено в работе [85], удельная ёмкость ионистора, изготовленного на основе композита графен/УНТ на никелевой подложке (рисунок 2.2), достигает 144.5 Ф/г. В работе [86] в качестве электрода ионистора предложена 3D-структура, состоящая из вертикально ориентированных массивов МУНТ на графеновых слоях. Ионистор с таким электродом демонстрирует высокую удельную ёмкость 330 Ф/г (рисунок 2.3). Также композит графен/УНТ применяется в качестве материала для электродов портативных источников электрической энергии. В работе [87] сообщается о перспективах применения композита графен/УНТ, модифицированного кластерами кремния, в качестве электрода в ионно-литиевых батареях (рисунок 2.4). Созданный материал демонстрирует высокую стабильность с сохранением более 75% ёмкости после сотни зарядно – разрядных циклов.

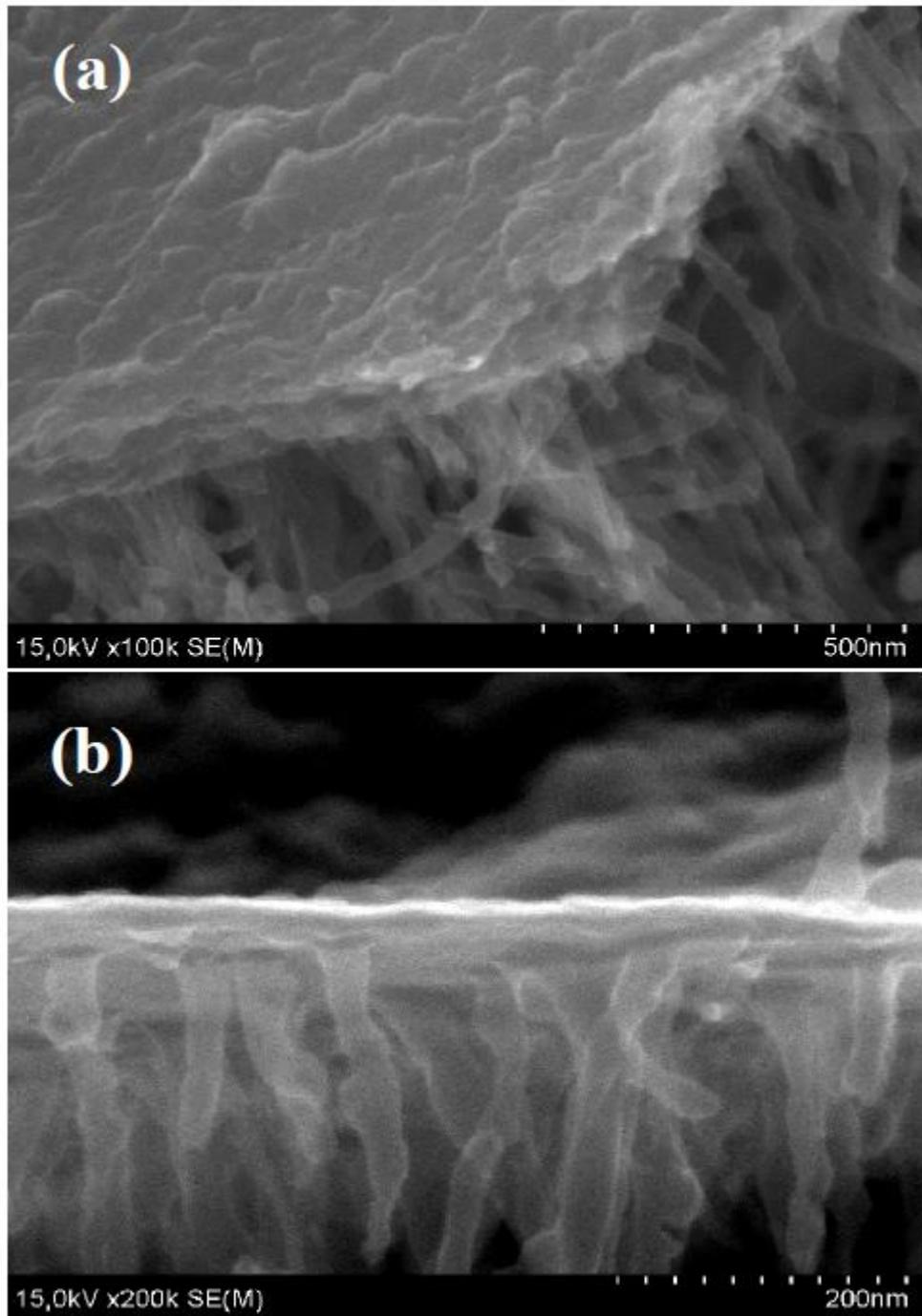


Рисунок 2.1 – Композитный материал графен/УНТ [20]

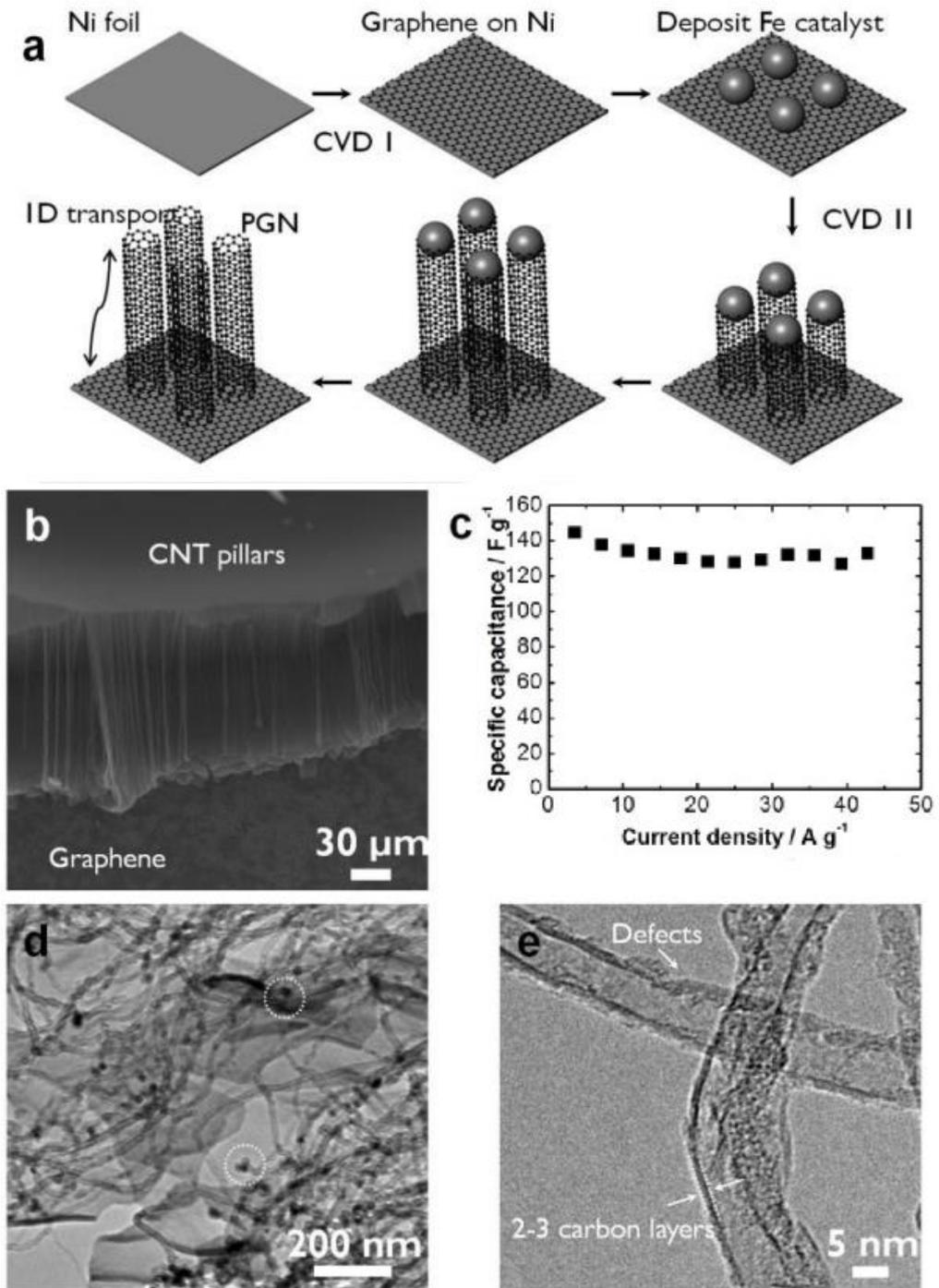


Рисунок 2.2 – Композит на основе графена с вертикально ориентированными УНТ [85]

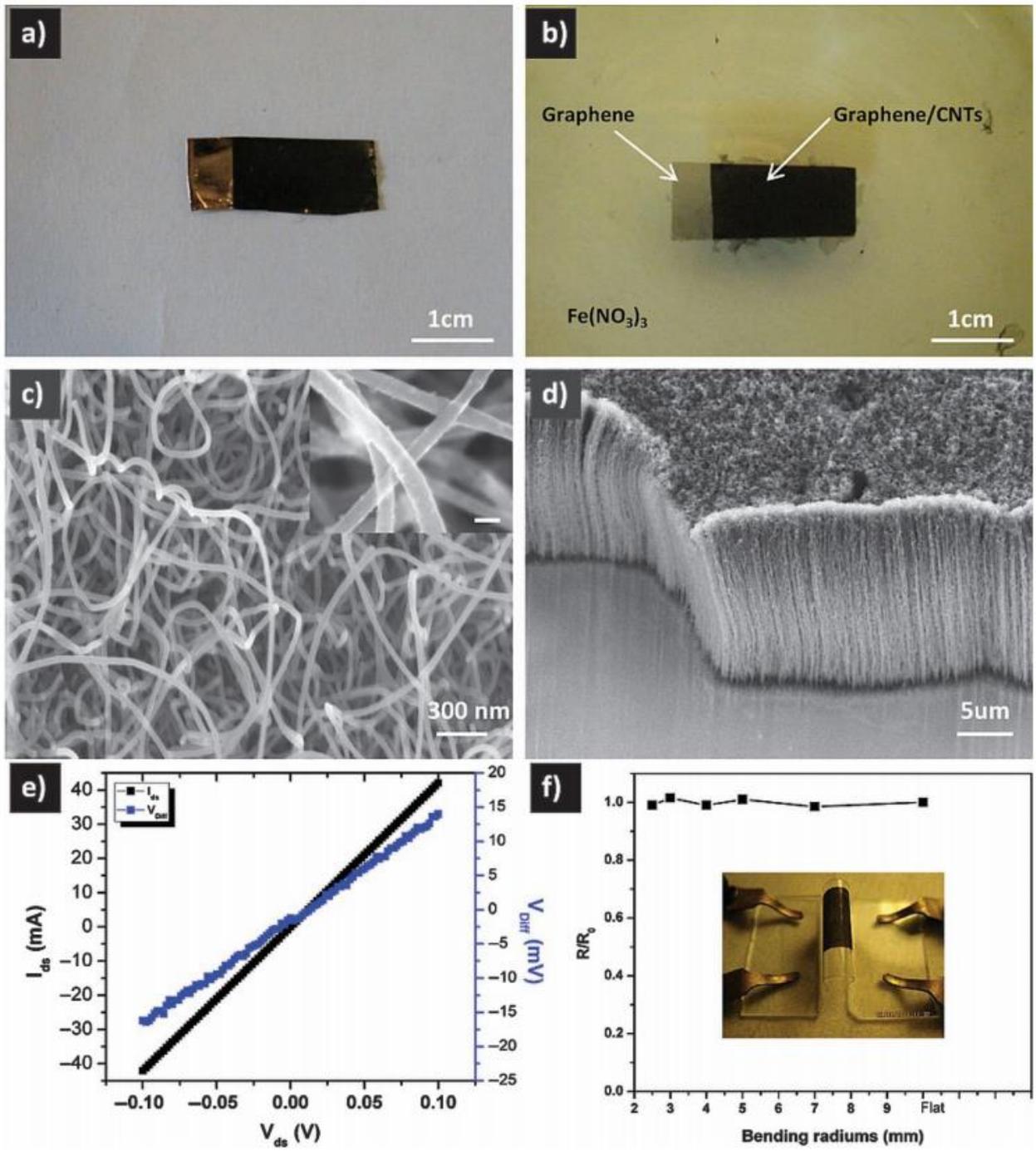


Рисунок 2.3 – Композит из массивов многостенных нанотрубок на графеновых слоях [86]

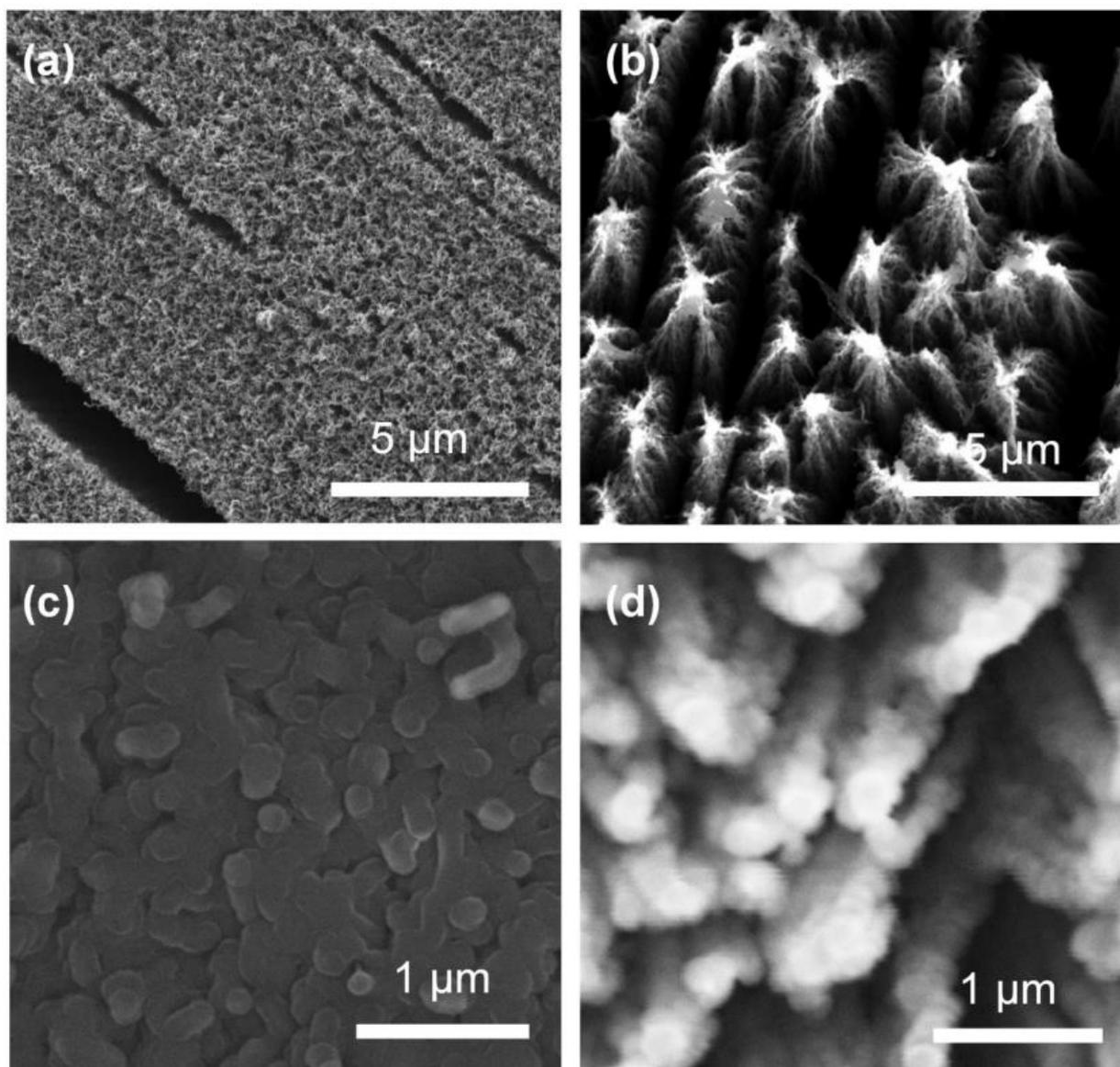


Рисунок 2.4 – Композит графен/УНТ с декорированными кластерами кремния в полостях [87]

2.1 Равновесная структура супер-ячеек композита

Для выявления энергетически стабильных (равновесных) конфигураций супер-ячеек композита графен/ОУНТ и дальнейшего исследования его свойств необходимо проведение серии численных экспериментов для различных топологических моделей композита графен/ОУНТ. Критерием стабильности (равновесности) полученной структуры является величина энергии формирования ΔU , которая вычисляется как разность между полной энергией структуры супер-ячейки композита и полных энергий её составных частей ($U_{part\ n}$):

$$\Delta U = U_{opt} - U_{part\ 1} - U_{part\ 2} - \dots - U_{part\ n} \quad (2.1)$$

В случае образования равновесной конфигурации величина ΔU будет отрицательна.

В данной работе были рассмотрены композиты графен/ОУНТ с трубками разного диаметра и длины, в том числе трубки с открытыми и закрытыми концами. На рисунке 2.5 показаны примеры исследуемых супер-ячеек композитов 1) с трубкой с закрытым концом и 2) с трубкой, соединяющей бесшовно два графеновых монослоя.

Процесс поиска равновесной конфигурации композитов выполнялся по следующему алгоритму:

1. геометрическая оптимизация атомной структуры отдельных составляющих композита (здесь и далее под *оптимизацией* понимается поиск глобального минимума полной энергии, при этом варьируемыми параметрами являются все координаты всех атомов);
2. геометрическая оптимизация атомной структуры супер-ячейки композита;
3. вычисление энергии формирования ΔU по формуле (2.1).

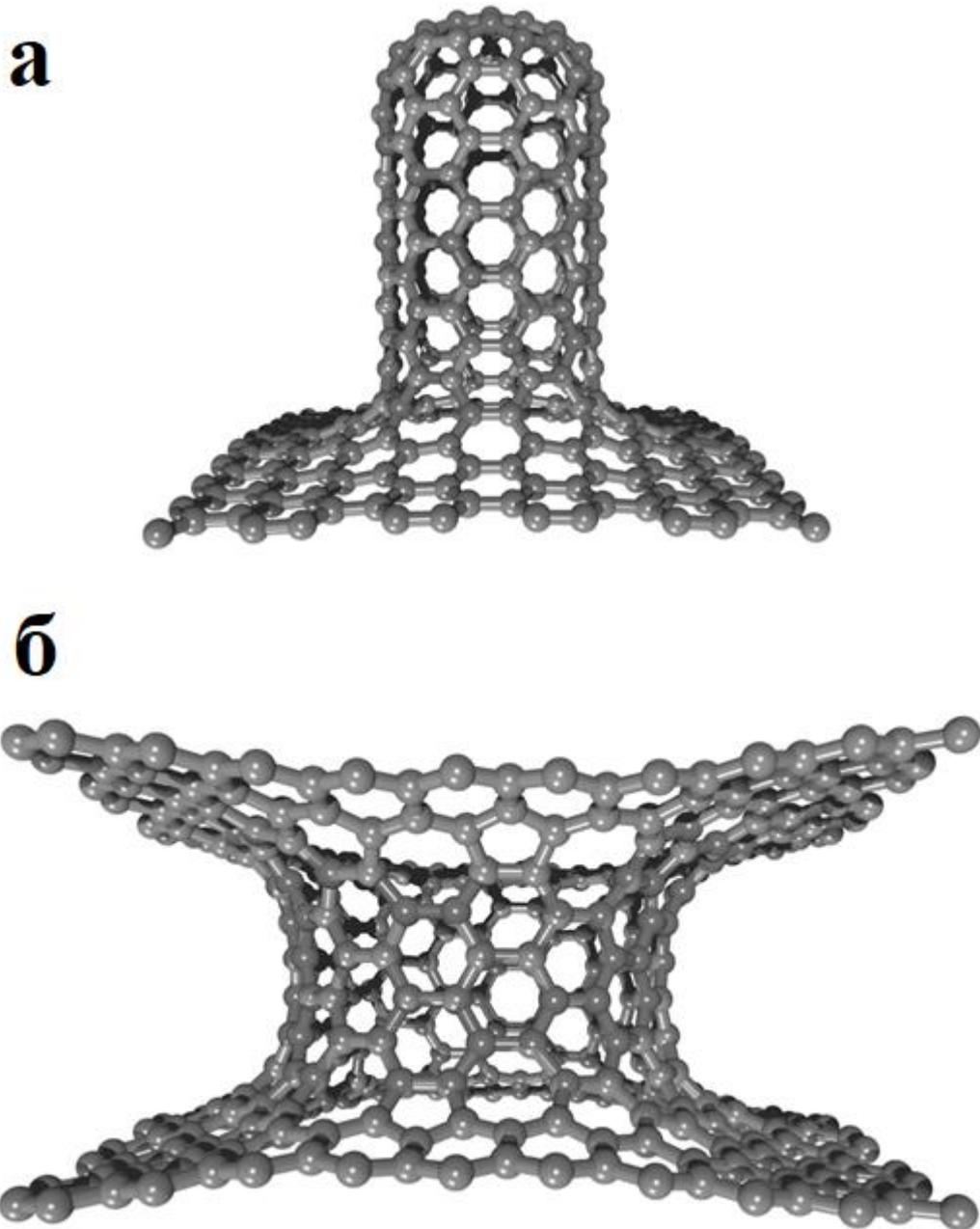


Рисунок 2.5 – Примеры супер-ячеек композита графен/ОУНТ: а) композит с ОУНТ диаметром 0.83 нм с закрытым концом и одним листом графена; б) композит с ОУНТ диаметром 1.225 нм с открытым концом и двумя листами графена

2.1.1 Супер-ячейки тонких плёнок на основе нанотрубок с закрытыми концами

В данной работе были построены атомистические модели композитных тонких плёнок на основе ОУНТ (5,5), (6,6) и (9,0) с закрытыми концами. На рисунке 2.6 изображены энергетически стабильные супер-ячейки композита графен/ОУНТ. Во всех случаях векторы трансляций супер-ячейки составили: 1) 24.22 Å в направлении X; 2) 21.31 Å в направлении Y. Как видно из рисунка 2.6, в области стыковки нанотрубки с графеном возникают дефекты. Под дефектами здесь и далее понимается присутствие негексагональных элементов атомной сетки. Расположение и количество дефектов зависит от типа ОУНТ (дефекты отмечены на рисунке 2.6 красным и синим цветами). Модель супер-ячейки с трубкой (6,6) в области стыка имеет симметричное расположение семиугольных элементов (семиугольники отмечены синим цветом), модели других супер-ячеек с трубками (5,5) и (9,0) характеризуются несимметричным расположением пяти- и семиугольников. Как отмечалось выше, для вычисления энергии формирования по формуле (2.1) необходимо точное значение полной энергии как конечной структуры, так и её компонентов. В используемом ПП SIESTA величина полной энергии зависит от значения энергии отсечки плоских волн, т.е. энергии, соответствующей разбиению сетки реального пространства, на которой решается уравнение Пуассона (параметр mesh cut-off). Более высокое значение энергии отсечки обеспечивает более точный результат вычисления полной энергии, но увеличивает время расчетов.

Для определения оптимального значения величины энергии отсечки было проведено дополнительное исследование. В качестве тестовой структуры использовался лист графена (его супер-ячейка). Величина энергии отсечки менялась от 50 до 500 Ри (ридберг) (1 Ри = 1360 эВ), при этом фиксировалось время вычисления полной энергии, величина полной энергии и значение энергии Ферми. Все указанные величины представлены в таблице 2.1.

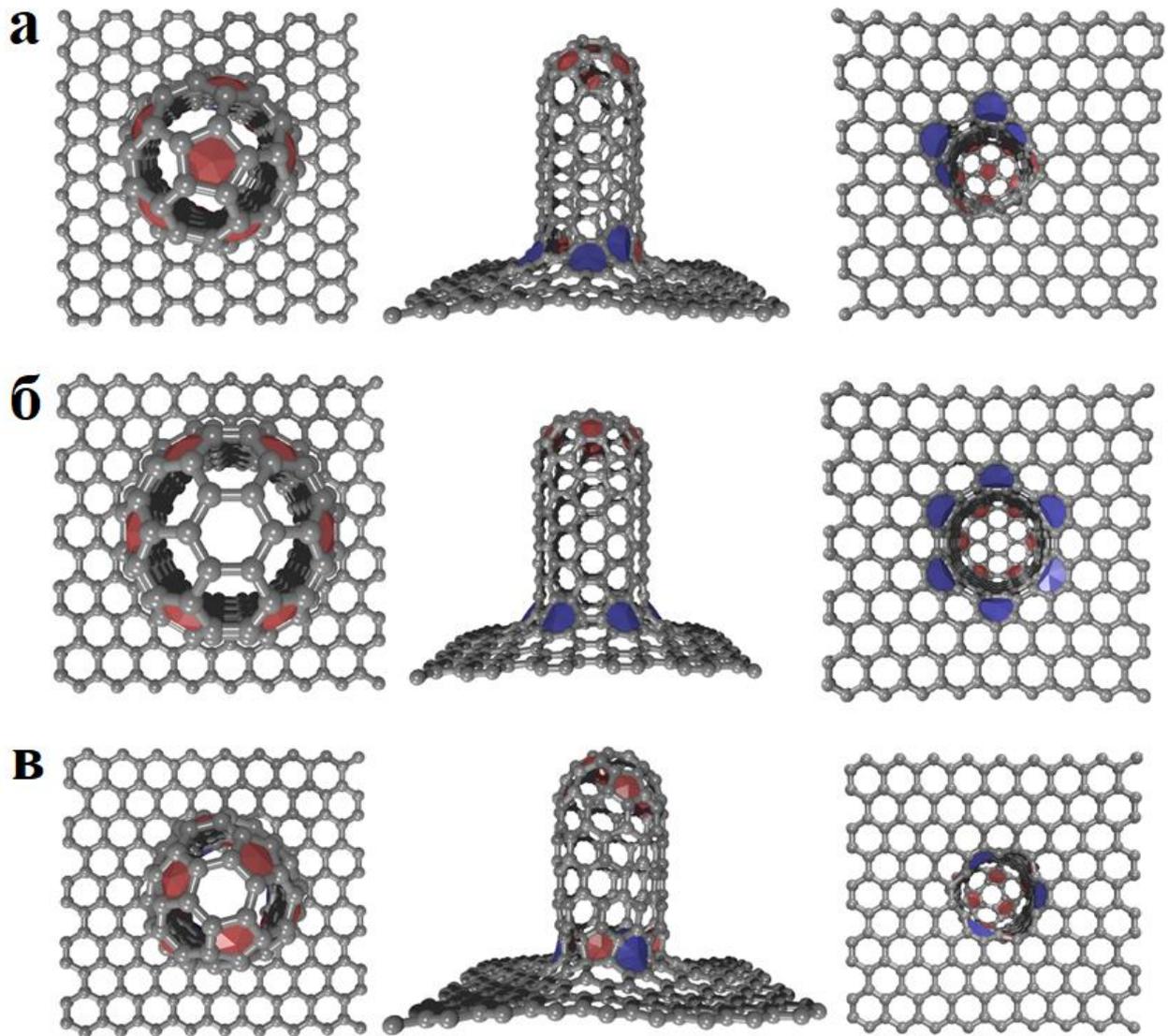


Рисунок 2.6 – Энергетически стабильные супер-ячейки композита графен/ОУНТ;
 а) ОУНТ (5,5); б) ОУНТ с (6,6); в) ОУНТ (9,0). Красным цветом выделены
 пентагоны, синим – гептагоны

Таблица 2.1 Результаты тестовых расчетов супер-ячейки графена для определения оптимальной величины энергии отсечки

Энергия отсечки, R_i (1 $R_i = 13.60$ эВ),	Полная энергия, эВ	Количество шагов сходимости	Время, с	Энергия Ферми, эВ
50	-15589.70	11	115.9	-4.56
100	-15580.08	10	161.9	-4.57
150	-15580.49	10	227.4	-4.57
200	-15580.62	10	275.7	-4.57
250	-15580.70	8	346.1	-4.57
300	-15580.71	10	497.4	-4.57
350	-15580.73	8	515.4	-4.57
400	-15580.74	8	619.7	-4.57
450	-15580.74	8	728.5	-4.57
500	-15580.75	10	948.9	-4.57

Как видно из данных, приведенных в таблице 2.1, начиная с энергии отсечки 350 Ри, энергия Ферми не меняется, а изменение полной энергии происходит в сотых долях. В то же время, если взять значения полной энергии при энергиях отсечки, 500 Ри и 350 Ри, то, несмотря на их очень малое различие, время, необходимое для расчета полной энергии, различается почти в два раза. В связи с этим, для расчета энергии формирования, а также поиска равновесной конфигурации супер-ячеек использовалась энергия отсечки плоских волн 350 Ри.

На рисунке 2.7 представлены графики зависимости энергии формирования композитов графен/ОУНТ от длины нанотрубки в его составе. Как видно из графиков, наиболее стабильным и энергетически выгодным является композит с трубками типа (6,6), длина которых составляет 1.32 нм. Энергия формирования подобных композитных плёнок указывает на их энергетическую предпочтительность. То есть, такие структуры будут наиболее энергетически стабильны, а значит, именно подобные плёнки будут формироваться в ходе синтеза. Для композитной плёнки с ОУНТ (5,5) наиболее энергетически выгодной является структура с длиной трубки 1.68 нм, а для композита с ОУНТ (9,0) – длиной 1.82 нм. В целом, на основании результатов расчета можно заключить, что все рассмотренные структурные конфигурации композита графен/ОУНТ энергетически стабильны. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами работы [88], где приводятся значения энергии формирования супер-ячеек различных углеродных материалов, в том числе образование ОУНТ (5,5), (6,6) и (9,0) с закрытыми концами из листа графена с разной степенью кривизны.

2.1.2 Супер-ячейки тонких плёнок на основе нанотрубок с открытыми концами, соединяющими графеновые слои

Рассматриваемые конфигурации тонких плёнок графен/ОУНТ представляли собой монослой графена, бесшовно соединенные нанотрубками типа «кресло» (9,9) с открытыми концами. Трубки (9,9) диаметром ~ 1.2 нм отвечают известным экспериментальным данным о наиболее часто синтезируемом ОУНТ [89].

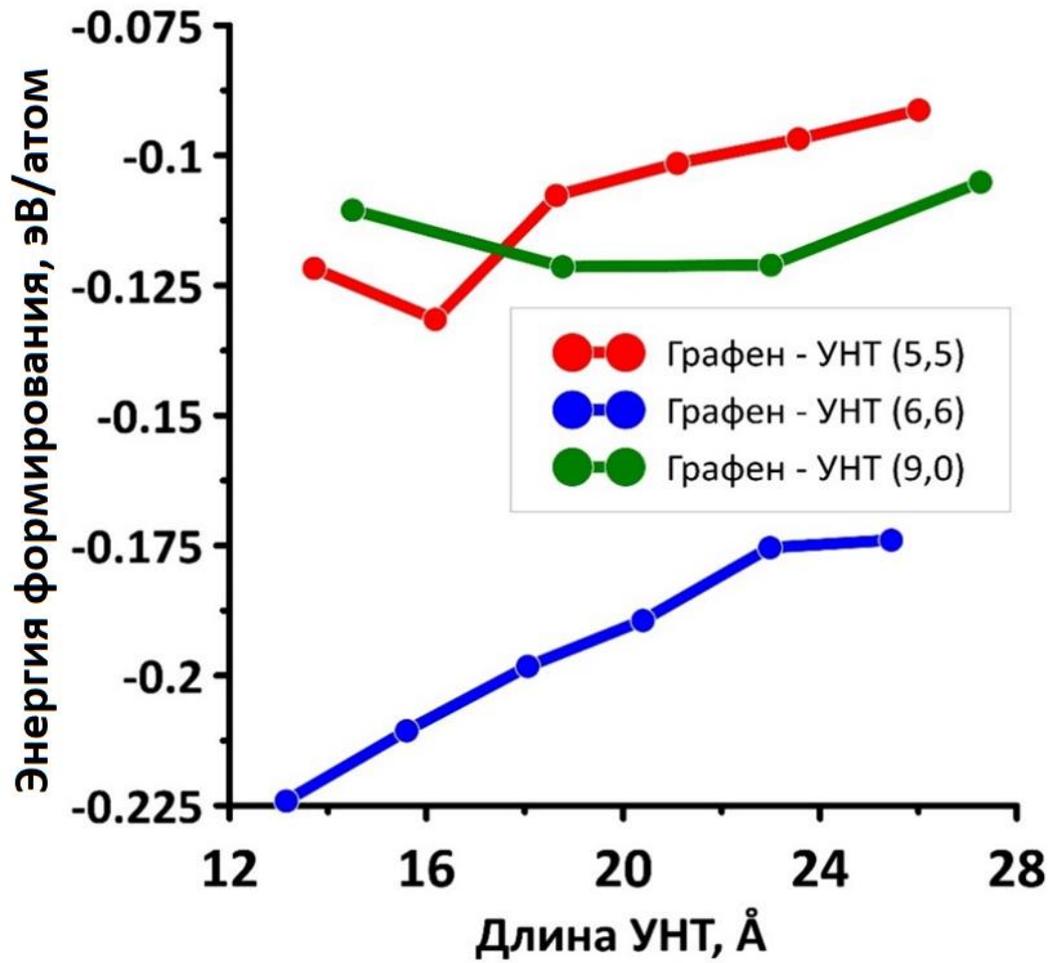


Рисунок 2.7 – Энергия формирования супер-ячеек композитных плёнок графен/ОУНТ с закрытыми концами от длины нанотрубки в его составе

На рисунке 2.8 представлены супер-ячейки атомистических моделей композитных тонких плёнок, образованных тремя слоями графена и двумя слоями ОУНТ (9,9) разной длины. Расстояние между нанотрубками во всех рассматриваемых атомистических моделях двухслойных плёнок графен/ОУНТ принято одинаковым и составляет 2.1 нм. В области контакта графен-ОУНТ наблюдается шесть пар пяти- и семиугольников, а также три восьмиугольника. Супер-ячейка атомистической модели плёнки с ОУНТ длиной 20 Å содержит 2760 атомов (рисунок 2.8а), с ОУНТ длиной 32.5 Å – 2976 атомов (рисунок 2.8б). Векторы трансляций для обеих супер-ячеек одинаковы и составляют в направлении оси X – 49.3 Å, в направлении оси Y – 42.6 Å.

2.2 Заполненные литием и натрием графен/ОУНТ композиты

В настоящее время актуальной задачей современной электроники является поиск материалов для изготовления электродов в литиевых и натриевых источниках тока. Ключевыми критериями при выборе материала являются высокие показатели удельной ёмкости и электропроводности. Далеко не все применяемые в настоящее время при изготовлении электродов материалы удовлетворяют этим критериям. Например, для натриевого электрода на основе соединения висмута с серой выявлено уменьшение удельной ёмкости до значения 300 мАч/г после 35-40 зарядных циклов [90]. Для натриевого электрода на основе мезопористых структур FeCo_2O_4 удельная ёмкость составляет 338 мАч/г после 300 зарядных циклов [91]. В тоже время, изготовленный на основе кислородно-функционализированных УНТ натриевый электрод способен обеспечить удельную ёмкость 1078 мАч/г и работоспособность до 3000 зарядных циклов [92]. Для литиевых источников тока довольно продолжительное время в качестве материала электрода применяется графит, удельная ёмкость которого составляет 372 мАч/г [93]. Возможной альтернативой графиту могут стать 3D-сетки УНТ с графеновыми чешуйками и высоким процентным содержанием атомарного азота [94]. Данный композитный материал показал удельную ёмкость 1250 мАч/г.

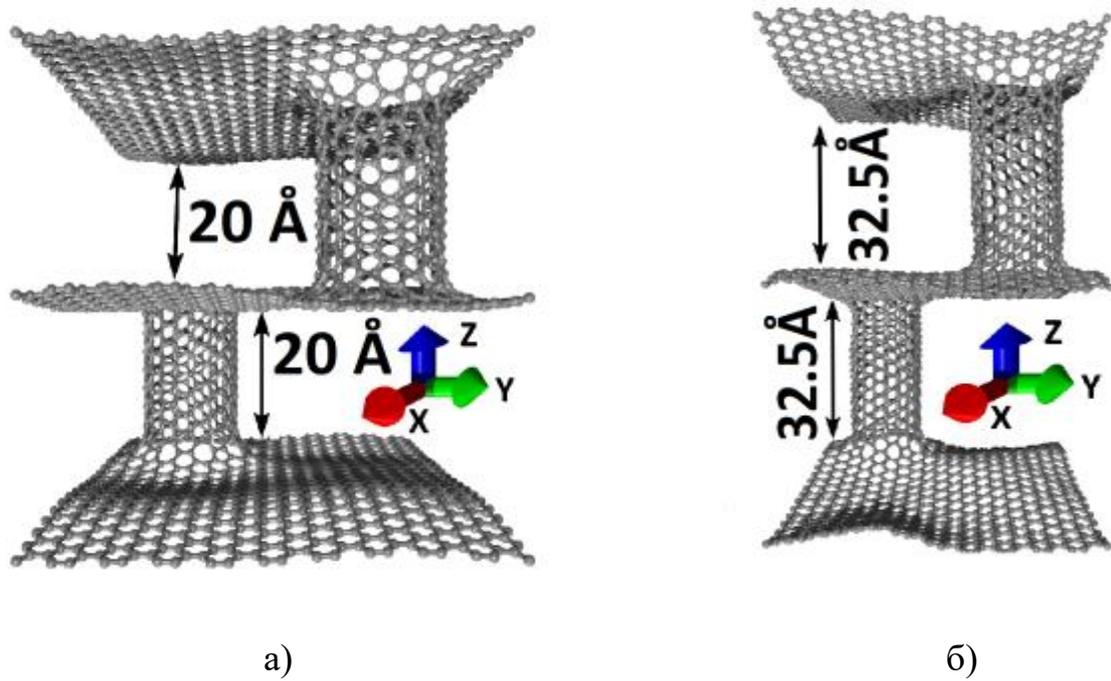


Рисунок 2.8 – Двуслойные композитные плёнки графен/ОУНТ(9,9): а) супер-ячейка с ОУНТ длиной 20 \AA ; б) супер-ячейка с ОУНТ длиной 32.5 \AA

Благодаря высокой удельной ёмкости материалы на основе кремния также считаются одними из наиболее перспективных материалов для электрода портативных источников электрической энергии [95–101]. Существуют различные типы интерметаллических состояний Li-Si, каждый из которых имеет соответствующую удельную ёмкость: $\text{Li}_{1.71}\text{Si}$ (1632 мАч/г), $\text{Li}_{2.33}\text{Si}$ (2224 мАч/г), $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ (3100 мАч/г) и др. Выбор того или иного типа состояний Li-Si для построения электрода определяется наименьшим изменением объема электрода во время процесса заряда/разряда [102]. Фазы $\text{Li}_{1.71}\text{Si}$, $\text{Li}_{2.33}\text{Si}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ применимы как к кристаллическим, так и к аморфным формам кремния (монокристаллическому и поликристаллическому). В аморфной форме кремний может также образовывать другие интерметаллические состояния, такие как $\text{Li}_{3.38}\text{Si}$ [103]. Недостатком кремниевого электрода является его нестабильность, вызванная значительным изменением объема в процессе заряда/разряда, в том числе его увеличения до 300%. Это приводит к механическому разрушению электрода и, как следствие, к снижению его удельной ёмкости и электропроводности [104–106]. Обозначенная проблема может быть решена применением буферного электропроводящего каркаса, который может обеспечить стабильность объема материала. При этом буферный каркас должен обладать высокой механической прочностью, низким удельным сопротивлением, масштабируемостью и высокой пористостью [107–109]. В качестве материала для такого буферного каркаса может быть использован композит графен/ОУНТ [110–111].

Для поиска эффективной концентрации кремния в нанополостях композита графен/ОУНТ, обеспечивающей максимальную величину удельной ёмкости композита, и определения условий, при которых энергия связи лития и натрия с углеродным каркасом и кремнием будет отрицательна, необходимо провести детальное исследование процесса заполнения композита графен/ОУНТ кремнием и литием/натрием с помощью компьютерного моделирования. Следует отметить, что подобных компьютерных исследований ранее не проводилось другими авторами.

2.2.1 Супер-ячейки тонких композитных однослойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных атомами лития/натрия

Как было отмечено выше, одной из ключевых проблем использования графита в качестве материала литиевого и натриевого электрода является его низкая удельная ёмкость, которая может быть найдена по формуле [112]:

$$C_t (\text{мАч/г}) = \frac{nF}{3.6M}, \quad (2.2)$$

где n – количество связанных атомов лития/натрия, F – постоянная Фарадея (96 485.3 Кл/моль) и M – молекулярная масса активного материала. В связи с этим, для обеспечения высоких показателей удельной ёмкости исследуемых композитных плёнок графен/ОУНТ, было принято решение модифицировать его атомную структуру кластерами кремния и изучить, как при этом будет меняться удельная ёмкость модифицированных плёнок. Для решения этой задачи было важно предварительно убедиться в том, что используемый в работе метод DFT с обменным функционалом Берланда и Хильдгаарда vdW-DF-cx [114] корректно воспроизводит энергетические характеристики композита графен/ОУНТ при наличии атомов лития/натрия.

В качестве тестовой задачи была проведена численная оценка энергии связи при адсорбции атомов лития и натрия на многослойный графен (графит), для которого известны данные эксперимента. На рисунке 2.9 представлены атомистические модели супер-ячеек, используемые для расчета. Энергия связи E_b вычислялась по следующей формуле:

$$E_b = \frac{(E_{total} - E_{graphene} - E_x \cdot n)}{n}, \quad (2.3)$$

где E_{total} – полная энергия супер-ячейки, $E_{graphene}$ – полная энергия чистого графена, E_x – энергия лития или натрия, n – количество лития или натрия в

супер-ячейке. Результаты расчета энергии связи при осаждении лития/натрия на многослойный графен представлены в таблице 2.2. Как видно из результатов таблицы 2.2, отрицательные значения энергии связи наблюдаются только для двух случаев: LiC_6 и $\text{Na}_2\text{C}_{128}$. Это показывает, что энергетически выгодными являются два варианта структурной модификации многослойного графена, а именно «один атом лития – на 6 атомов углерода» и «два атома натрия – на 128 атомов углерода». Полученные результаты полностью согласуются с экспериментальными результатами, представленными в работах [115-117].

Следующим шагом было исследование процесса модификации графен/ОУНТ плёнок атомами лития и натрия с позиции возможного применения модифицированного композита в качестве материала электрода портативных источников электрической энергии. Сначала исследовались тонкие графен/ОУНТ плёнки, в которых нанотрубки имели закрытые концы, обеспечиваемые фуллереновыми шапочками. Для заполнения нанополостей композита графен/ОУНТ атомами лития (рисунок 2.10а) и натрия (рисунок 2.10б) применяется оригинальная методика, описанная в пункте 1.5. Атомы лития на рисунке 2.10а представлены зеленым цветом, атомы натрия на рисунке 2.10б показаны голубым цветом. Процесс адсорбции атомов лития/натрия проводился с позиции энергетической выгоды, то есть каждый атом располагался только таким образом, чтобы энергия связи была отрицательной. В итоге, атомы лития и натрия осаждаются, в первую очередь, на негексагональные элементы бесшовной области ОУНТ-графен. Это вполне ожидаемо, поскольку атомы этих элементов обладают наибольшей электроотрицательностью. Из рисунка 2.10 видно, что из всей совокупности атомов Li , Na , участвующих в процессе моделирования, на поверхность композита адсорбируются только те атомы, которые силами Ван-дер-Ваальса притягиваются к углеродному каркасу композита.

Таблица 2.2 Энергия связи лития и натрия с многослойным графеном

Структура	Энергия связи, эВ
LiC_6	-0.25
NaC_6	0.69
$\text{Na}_2\text{C}_{128}$	-0.50
NaC_8	0.78

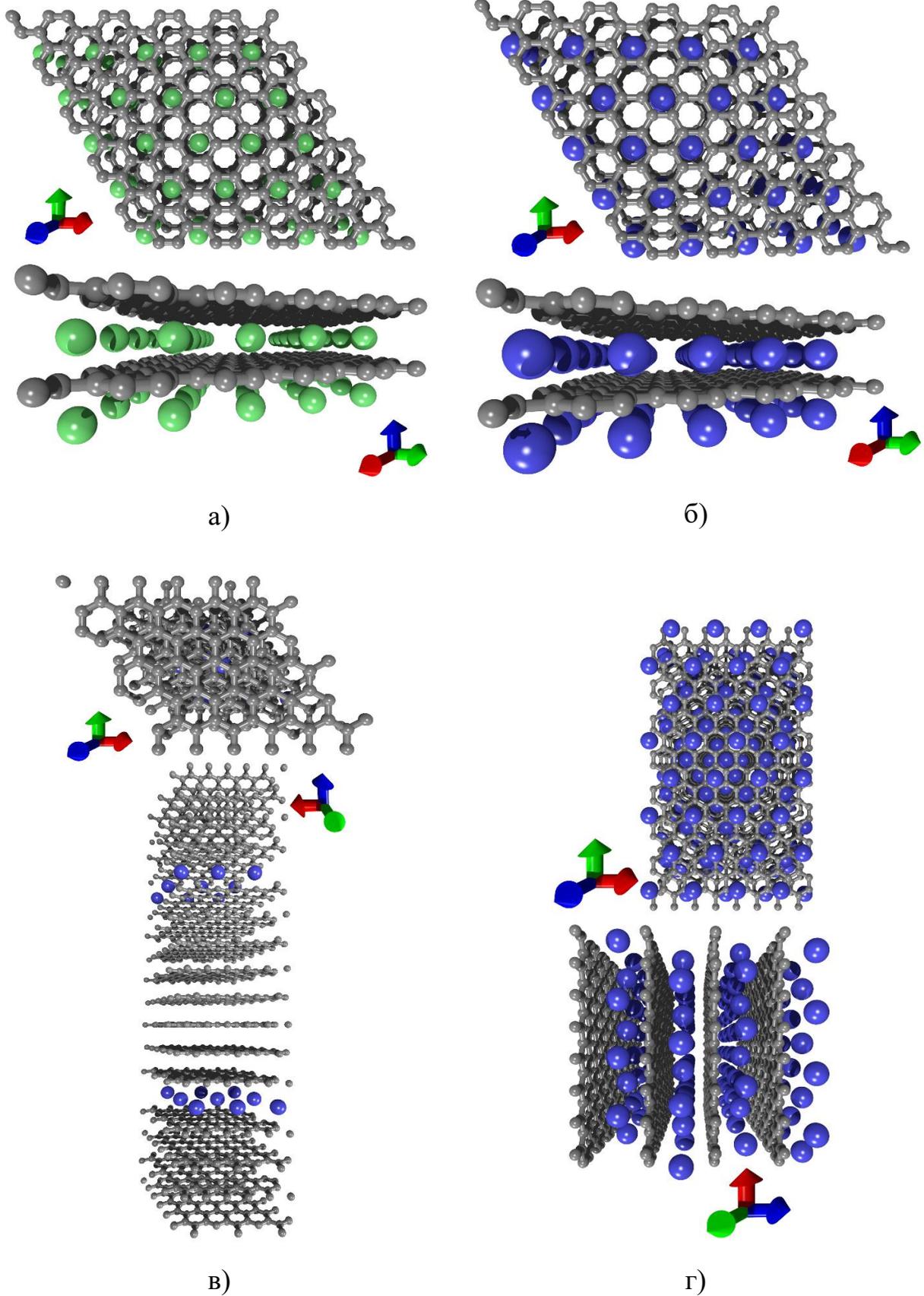


Рисунок 2.9 – Атомистические модели супер-ячеек графита как материала для портативных источников электрической энергии с заполнением межслойного пространства атомами лития/натрия: а) LiC_6 ; б) NaC_6 ; в) $\text{Na}_2\text{C}_{128}$; г) NaC_8

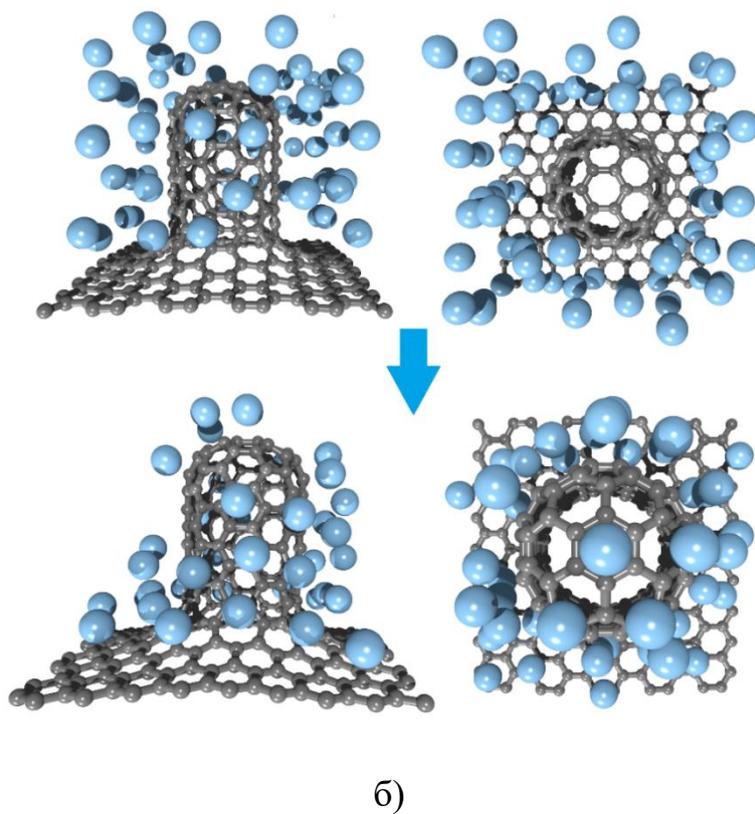
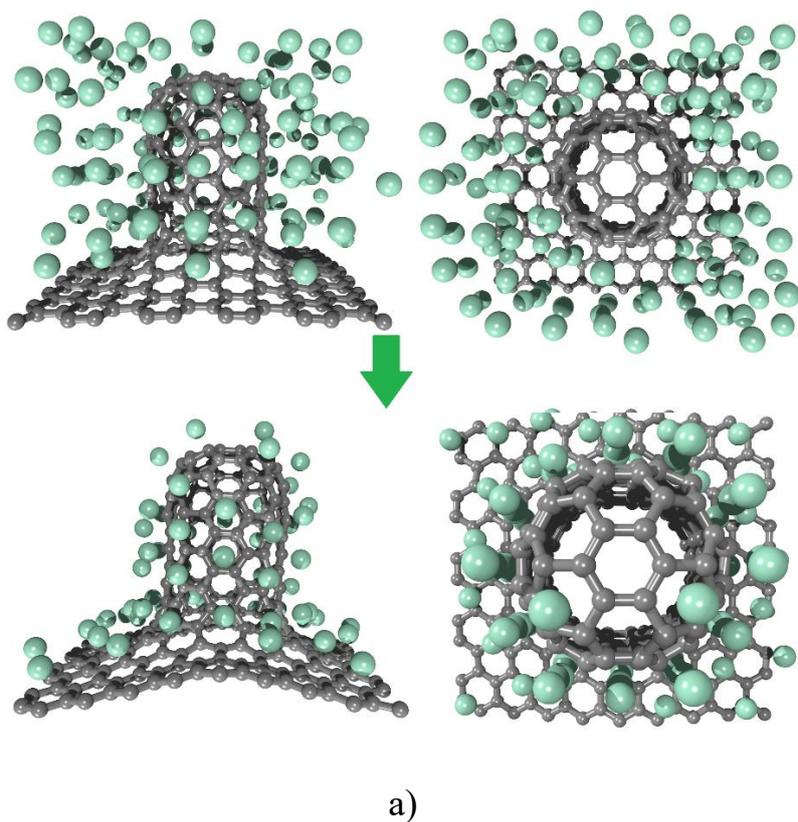


Рисунок 2.10 – Атомистические модели супер-ячеек, модифицированных атомами лития и натрия: а) композит графен/ и литий; б) композит графен/ОУНТ и натрий

Равновесная конфигурация супер-ячеек была получена методом молекулярной динамики, реализованным в пакете SIESTA, при использовании термостата Нозе-Гувера и температура 300 К. Процесс поиска равновесного состояния был завершён, когда сила, действующая на каждый атом, стала меньше 0.04 эВ/Å. Супер-ячейки, показанные на рисунке 2.10, являются равновесными. Энергия связи составляет -1.22 эВ/атом для структур на рисунке 2.11а и -1.090 эВ/атом для структур на рисунке 2.10б. Как видно из результатов, энергия связи лития и натрия имеет отрицательную величину, причём для лития, по сравнению со случаем графита, энергия меньше в 4.7 раза, а для натрия – в 2.2 раза. Отрицательная величина энергии связи при адсорбции натрия позволяет судить об энергетической стабильности таких композитных структур, что трудно получить, используя широко распространённый графит.

Далее была проведена оценка удельной ёмкости полученных структур по формуле (2.2). Для композита графен/ОУНТ + литий она составила 484.4 мАч/г, для натрия – 325.3 мАч/г. Как для композита с адсорбированным литием, так и с натрием полученные значения ёмкости значительно выше, чем у графитового электрода (без нанотрубок), причём для структуры с литием результат выше на 30%, а для структуры с натрием ёмкость выше на порядок и соизмерима с ёмкостью графитового электрода, интеркалированного литием.

2.2.2 Супер-ячейки тонких композитных однослойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных атомами лития/натрия и кластерами кремния

Следующим этапом полости композита графен/ОУНТ модифицировались кластерами кремния Si_{16} , которые размещались в нанополости композита между трубками. В работах [118-119] было показано, что именно кластеры Si_{16} наиболее энергетически стабильны, поэтому они и были использованы в данной работе. После оптимизации супер-ячеек с кластерами кремния энергия связи составила -0.0972 эВ/атом.

Моделирование процесса заполнения литием и натрием композита графен/ОУНТ, модифицированного кластерами кремния Si_{16} , проводилось с помощью квантовой молекулярной динамики Кара-Паринелло согласно методике, описанной в пункте 1.5. Ниже на рисунке 2.11 показан композит графен/ОУНТ(6,6), полости которого модифицированы кластером кремния Si_{16} и атомами лития/натрия. Энергия связи для данных структур составила -1.68 эВ/атом для лития, и -1.33 эВ/атом для натрия. Удельная ёмкость композита графен/ОУНТ(6,6) также возросла: 658.3 мАч/г при наличии атомов лития и 397.7 мАч/г при наличии атомов натрия. Таким образом, для случая композита с кластерами кремния и атомами лития достигнуто увеличение удельной ёмкости на 37%, а кластерами кремния и атомами натрия – на 22.2%. Из рисунка 2.11 видно, что атомы лития и натрия сближаются с кластером кремния для образования с ним ковалентных связей, изменяя, тем самым, его первоначальную форму, что и обеспечивает увеличение ёмкости. В таблице 2.3 представлены результаты расчета энергетических и электрофизических характеристик композита графен/ОУНТ(6,6), полости которого модифицированы кластером кремния Si_{16} и атомами лития/натрия композита. Для всех структур характерны отрицательные значения энергии связи. Причем эта энергия ниже, чем у композита без кластеров кремния.

Поскольку, помимо высокой удельной ёмкости, материала для изготовления электродов должен обладать и высокой электропроводностью, в работе проведено исследование квантового транспорта электронов в модифицированных композитных плёнках графен/ОУНТ. На рисунке 2.12а-е представлены графики $T(E)$ для супер-ячеек композита, а в таблице 2.3 приведены значения их электрических сопротивлений, рассчитанных с помощью $T(E)$. Из данных таблицы видно, что сопротивление композита графен/ОУНТ при наличии атомов лития/натрия и кластеров кремния существенно снизилось по сравнению с чистым композитом графен/ОУНТ. Сопротивление первоначального, чистого композита составляло около 5 МОм (рисунок 2.12а), но с добавлением кластера кремния сопротивление супер-ячейки упало до 17.2 кОм (рисунок 2.12г).

Таблица 2.3 Результаты расчета энергетических и электрофизических характеристик композита графен/ОУНТ(6,6), полости которого модифицированы кластером кремния Si_{16} и атомами лития/натрия

Модель композита	Количество атомов в модели	Энергия связи лития/натрия, эВ/атом	Сопротивление супер-ячейки, кОм	Удельная ёмкость, мАч/г
Чистый композит графен/ОУНТ (6,6)	288	-	5134.0	-
графен/ОУНТ (6,6) + Li	350	-1.22	6.878	480.4
графен/ОУНТ (6,6)+ Na	330	-1.09	7.551	325.4
графен/ОУНТ(6,6)/кремний + Li	400	-1.68	8.245	658.3
графен/ОУНТ(6,6)/кремний + Na	362	-1.33	6.817	397.7
графен/ОУНТ(6,6)/кремний	304	-	17.2	-

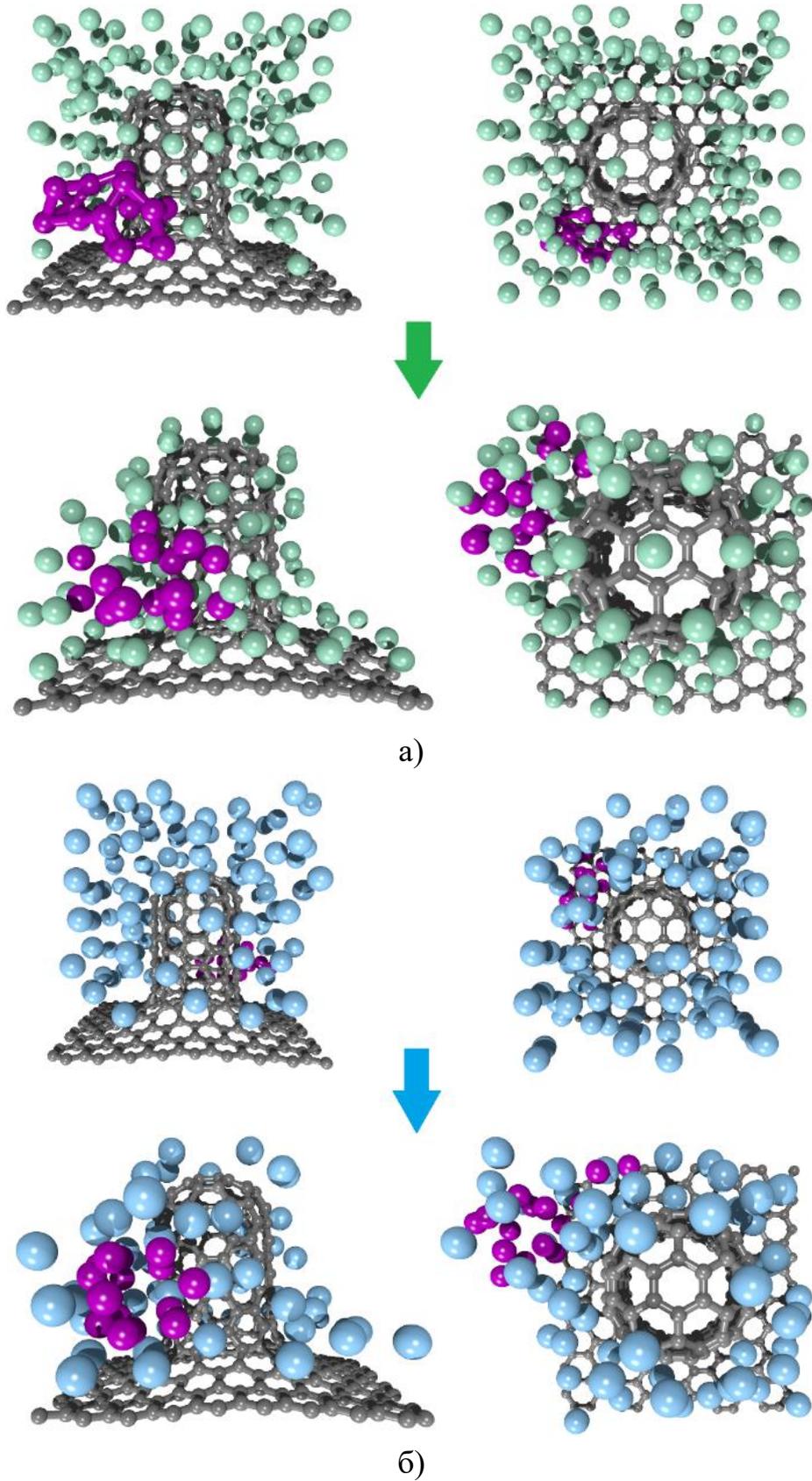


Рисунок 2.11 – Модели супер-ячеек композита графен/ОУНТ (6,6) с кластерами кремния Si₁₆: а) композит графен/ОУНТ + литий; б) композит графен/ОУНТ + натрий.

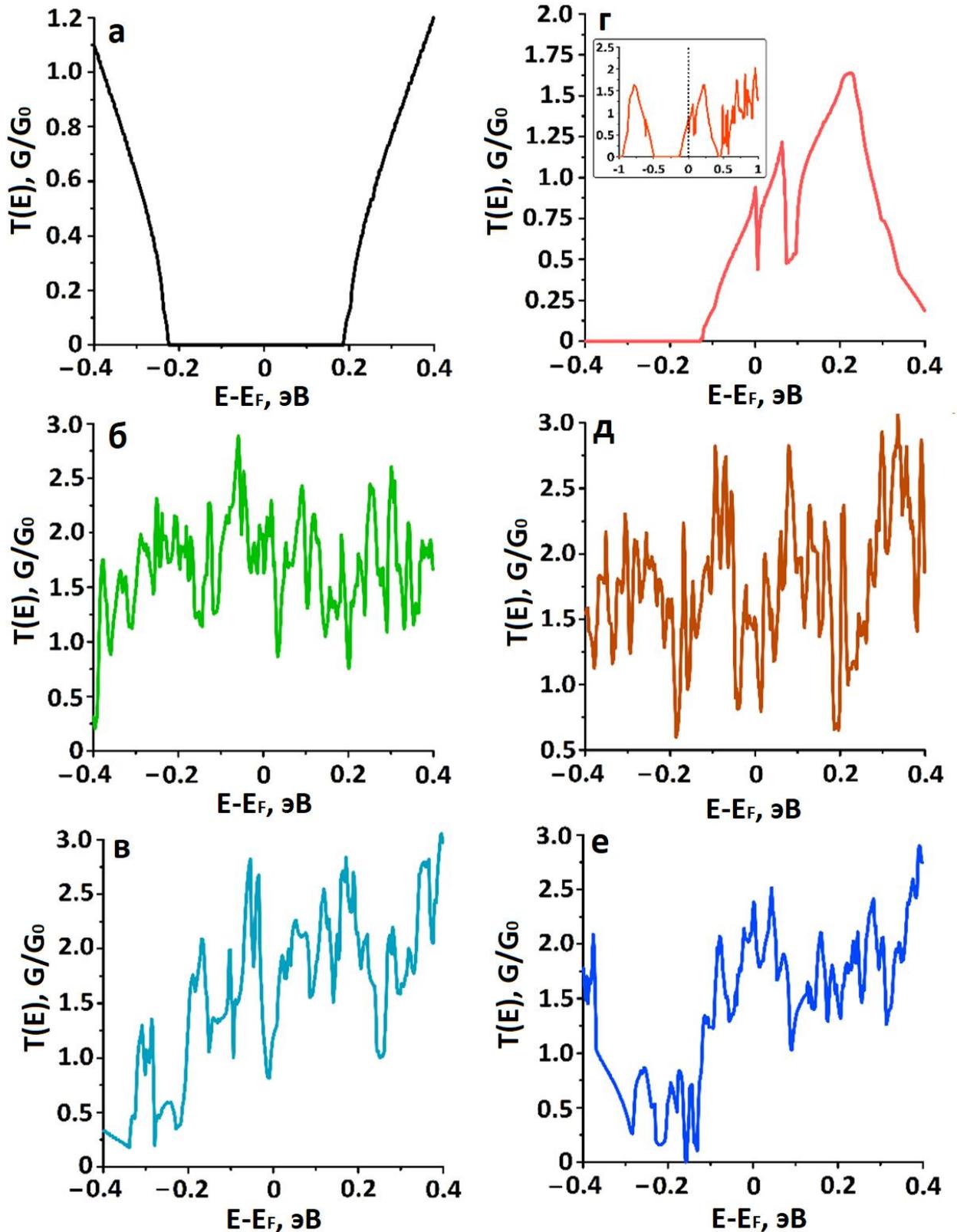


Рисунок 2.12 – Функция пропускания электронов супер-ячеек композита: а) чистый композит графен/ОУНТ; б) графен/ОУНТ + Li; в) графен/ ОУНТ + Na; г) графен/ОУНТ/кремний; д) графен/ ОУНТ/кремний + Li; е) графен/ ОУНТ/кремний + Na

Во вкладке рисунка 2.12г приведен график $T(E)$ в диапазоне энергий от -1.0 эВ до 1.0 эВ. Здесь видно, что кривая графика $T(E)$ сдвинута, и теперь энергия Ферми находится в области разрешенных состояний. Для объяснения произошедших изменений на рисунке 2.13 представлена картина распределения заряда по атомам супер-ячейки композита при наличии кластера кремния. Как видно из рисунка, кластер кремния передал часть заряда углеродному каркасу (-1.8e). Сдвиг энергии Ферми, а также передача заряда углеродному каркасу и объясняет уменьшение сопротивления композита графен/ОУНТ в присутствии кластера кремния. Внедрение атомов лития и натрия дополнительно снижает сопротивление супер-ячейки композита до 8.245 кОм (литий) и 6.817 кОм (натрий), так как появляются дополнительные каналы проводимости вблизи энергии Ферми (рисунок 2.12д-е).

2.2.3 Супер-ячейки тонких композитных двухслойных плёнок графен/ОУНТ, модифицированных кластерами кремния и атомами лития

Итак, результаты для модели композита графен/ОУНТ с закрытой трубкой (6,6) показали положительное влияние появления кластеров кремния на показатели удельной ёмкости и энергии связи. Далее, с целью выявления оптимальной концентрации кремния в композите графен/ОУНТ было проведено исследование для моделей двухслойных плёнок, ранее представленных на рисунке 2.8. Нанополости композита заполнялись кластерами Si_{16} случайным образом с условием, что расстояние между кластерами и каркасом композита будет не менее 3.5–3.6 Å (это расстояние отвечает ван-дер-ваальсовому взаимодействию). После оптимизации супер-ячейки расстояние между углеродным каркасом и кластерами кремния составило ~ 3.3 Å. Некоторая часть кластеров частично закрепились в области стыка ОУНТ с графеном вблизи негексагональных элементов, а остальная часть – на стенках ОУНТ. Внутри трубок нет кластеров. Инкапсуляция кремниевых кластеров внутри трубок энергетически невыгодна, поэтому заполнение кластерами проводилось только в нанополостях композита.

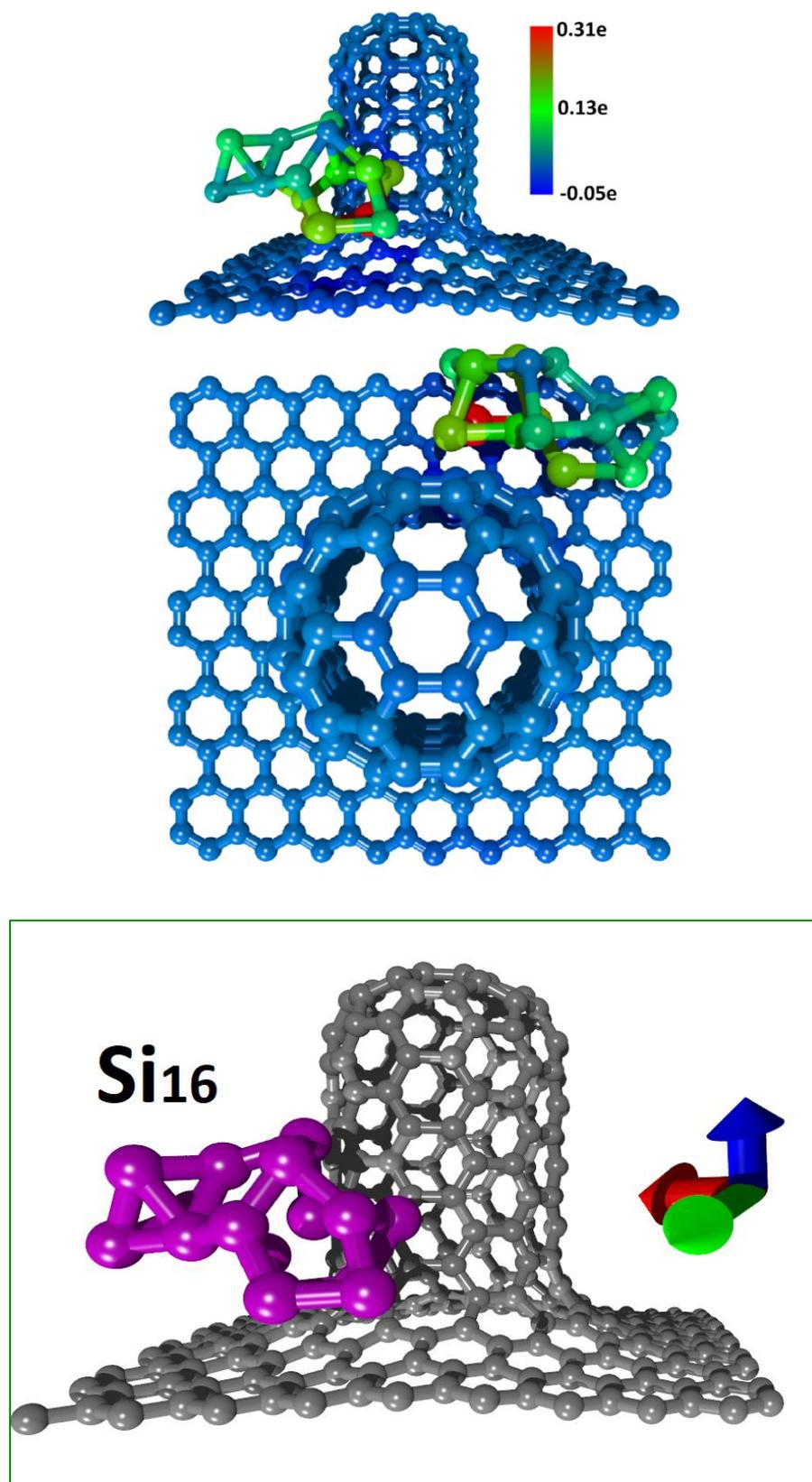
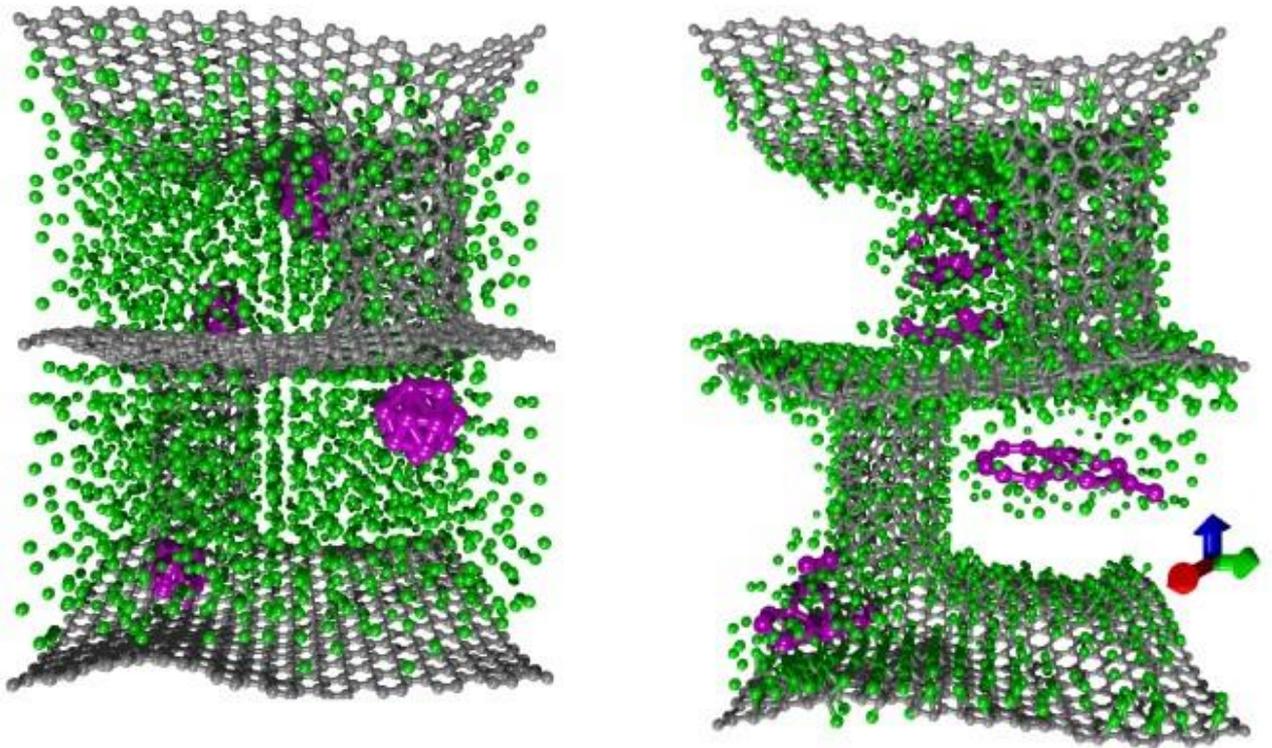


Рисунок 2.13 – Распределение заряда по атомам супер-ячейки композита графен/ОУНТ (6,6) с кластером кремния

Эффективности электрода портативных источников электрической энергии определяется, главным образом, его ёмкостью. Чтобы найти оптимальную массовую долю кластеров кремния в композите графен/ОУНТ, которая обеспечит максимальную ёмкость, были рассмотрены случаи заполнения нанополостей кластерами кремния в количестве от 5 до 59 на примере атомистических моделей двуслойных композитных плёнок графен/ОУНТ с ОНУТ длиной 20 Å (модель I) и с ОУНТ длиной 32.5 Å (модель II). Для модели I (рисунок 2.8а) это заполнение соответствовало диапазону 6.34–44.5 мас.% кремния от общей массы композита графен/ОУНТ/кремний, а для модели II (рисунок 2.8б) - диапазону 5.9–42.6 мас.%. Каждый численный эксперимент по заполнению литием с различной массовой долей кремния в композите проводился по алгоритму, описанному выше, с той разницей, что был использован метод молекулярной динамики с применением эмпирического подхода в вычислении энергии (пакет Lammmps), так как количество атомов в данных супер-ячейках превышает пять тысяч и становится невозможным использование методов *ab initio*. На рисунке 2.14а, на примере модели I показан процесс заполнения литием (зеленый цвет) нанополостей композита графен/ОУНТ с пятью кластерами Si₁₆ (фиолетовый цвет). В результате молекулярно-динамического моделирования структура изменилась, как показано на рисунке 2.14 б. Видно, что атомы лития «оседают» как на углеродном каркасе, так и на атомах кремния. Здесь композит графен/ОУНТ продемонстрировал механическую стабильность, а кластеры кремния – нет. Кластеры Si₁₆ утратили исходную форму, а в некоторых случаях утратили ковалентную связь с углеродным каркасом. В данном случае удельная ёмкость составила 1378.6 мАч/г, что в 3.7 раза превышает значение для графитового электрода.

Некоторые другие случаи заполнения композитных нанополостей кластерами кремния Si₁₆ показаны на рисунке 2.15: случай с 18 кластерами Si₁₆ (рисунок 2.15а), 36 кластерами Si₁₆ (рисунок 2.15б) и 59 кластерами Si₁₆ (рисунок 2.15в). Хорошо видно, что при максимальном заполнении нанополостей кремнием углеродный каркас сильно деформировался, но скомпенсировал увеличение объема кремния.



а)

б)

Рисунок 2.14 – Атомистические модели супер-ячеек двухслойных плёнок графен/ОУНТ с ОУНТ(9,9) длиной 20 Å (модель I): а) исходная супер-ячейка заполненного литием композита с пятью кластерами кремния; б) супер-ячейка заполненного литием композита графен/ОУНТ с пятью кластерами кремния после молекулярно-динамического моделирования

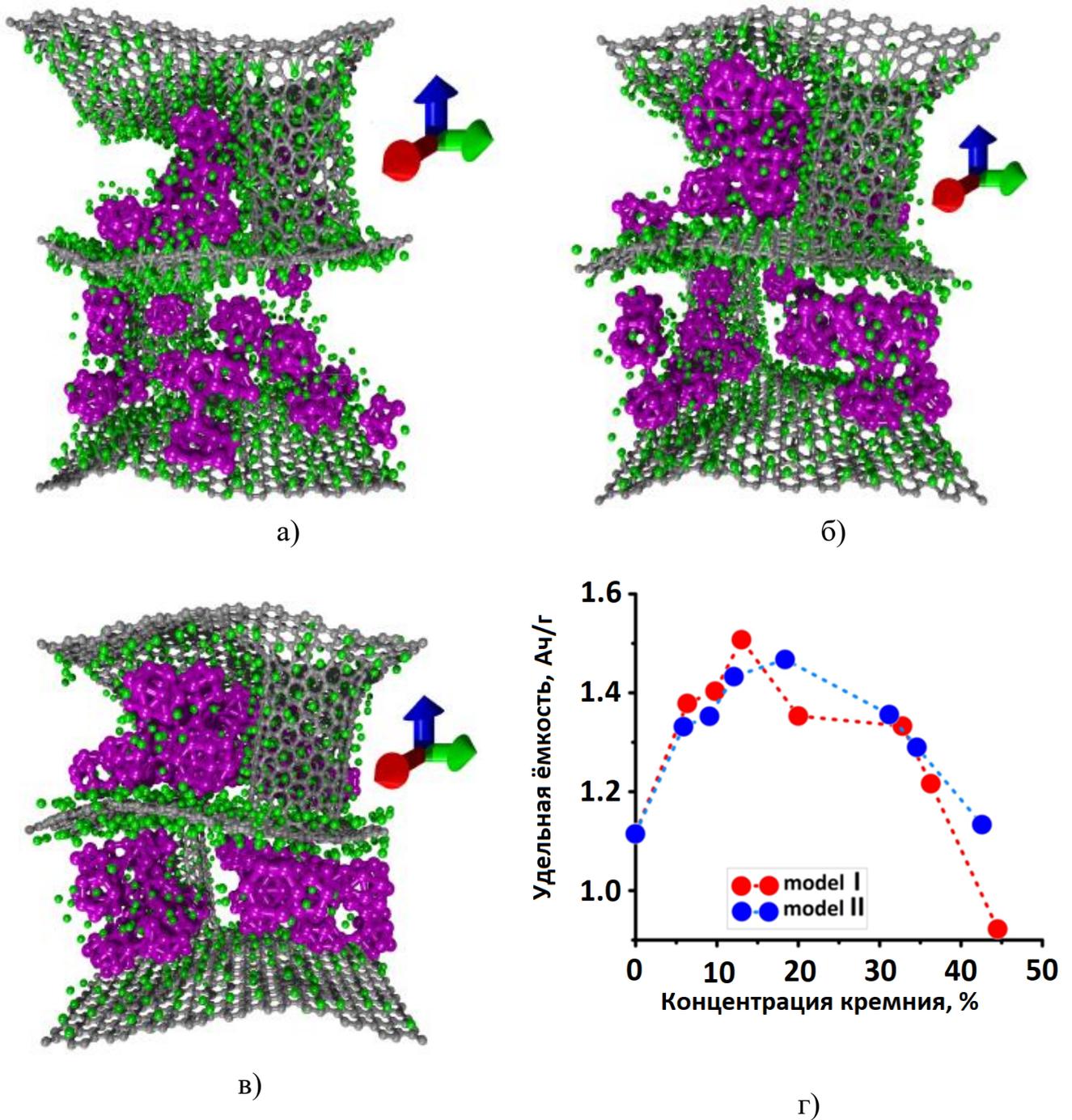


Рисунок 2.15 – Атомистические модели супер-ячеек заполненных литием двухслойных плёнок графен/ОУНТ с ОУНТ(9,9) длиной 20 Å (модель I), модифицированных различным числом кластеров кремния: а) 18 кластеров Si₁₆; б) 36 кластеров Si₁₆; в) 59 кластеров Si₁₆; г) зависимость удельной ёмкости композита графен/ОУНТ от массовой доли кремния

Дальнейшее увеличение массовой доли кремния неизбежно привело бы к разрушению углеродного каркаса и неконтролируемому увеличению объема кремния. Для случая с 59 кластерами Si_{16} на рисунке 2.15в атомы лития покрывали только поверхность кремниевых кластеров. Кластеры Si_{16} , заполняющие все нанополости углеродного каркаса, препятствовали внедрению атомов лития внутрь каркаса. Подробные данные по всем численным экспериментам для модели I с различными массовыми долями кремния представлены в таблице 2.4, в которой указаны количество атомов лития и атомов кремния, кластеров Si_{16} , массовая доля кремния и такие важные параметры для материала электрода, как соотношение между атомами лития, углерода и кремния, а также удельная ёмкость.

Анализ полученных структур и соотношения $\text{Li}:\text{C}$ и $\text{Li}:\text{Si}$ показывает, как литий распределялся на поверхности нанополостей углеродного каркаса и кремниевых кластеров. Координационное соотношение составляло 1:2, т.е. каждые 2 атома углерода принимают на себя 1 атом лития. С увеличением массовой доли кремния это соотношение меняется в худшую сторону. Два атома лития могут связываться только с 5-ю атомами углерода, а в случае максимальной концентрации кремния они могут связываться только с 9 атомами углерода. Аналогичная ситуация наблюдалась и для кремния. Максимальная адсорбция лития, когда каждый атом кремния поглощает 4 атома лития, имела место только при количестве кластеров 5 и 8. В этом случае, кластеры имели наибольшую поверхность для контакта с литием. С увеличением массовой доли кремния структура кластера трансформировалась, и поверхность, контактирующая с литием, уменьшалась. Из таблицы 2.4 видно, что при 13–20 мас.% каждый атом кремния адсорбировал 2 атома лития, при 32.8 мас.% – только один атом лития, а то и менее одного. Анализируя одновременное изменение соотношений $\text{Li}:\text{C}$ и $\text{Li}:\text{Si}$ с увеличением массовой доли кремния, уже можно предположить, что композиты с долей кремния ~ 6–20 мас.% являются наиболее эффективными. Отметим, что остальные атомы лития, которые не адсорбируются ни на углероде, ни на кремнии, заполнили свободный объем нанополостей.

Таблица 2.4 Параметры композита графен/ОУНТ(9,9)/кремний (модель I)

Количество атомов в супер-ячейке	5544	5583	5581	5289	5387	5398	5129
Количество атомов кремния в супер-ячейке (кластеров Si ₁₆)	80 (5)	128 (8)	176 (11)	288 (18)	576 (36)	672 (42)	944 (59)
Число атомов лития в супер-ячейке	2704	2695	2645	2241	2046	1966	1419
Массовая доля кремния, %	6.3	9.8	13.0	20.0	32.8	36.3	44.4
Отношение Li: C	1:2	1:2	1:2	2:5	2:5	2:5	2:9
Отношение Li: Si	4:1	4:1	2:1	2:1	1:1	3:4	1:2
Удельная ёмкость углеродного каркаса, мАч/г	1142.1	1136.4	1140.2	1137.3	1131.4	1012.0	796.2
Удельная ёмкость кластеров кремния, мАч/г	236.5	267.0	367.5	215.5	201.5	204.5	126.2
Интерметаллическая фаза Li _x Si	3.94	2.86	2.96	1.13	0.64	0.59	0.3
Удельная ёмкость композита, Ач/г	1378.6	1403.4	1507.7	1353.2	1332.9	1216.5	922.4
Ширина запрещенной зоны, эВ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Энергия Ферми, эВ	-4.47	-3.92	-3.73	-3.57	-3.49	-3.43	-3.26
q (для супер-ячейки), /e/	5.91	10.54	17.36	19.27	22.63	25.53	28.42

Удельная ёмкость модифицированного кремнием композита графен/ОУНТ (модель I) при 9.8 мас.% кремния составляет 1403.4 мАч/г, причем на долю кремния приходится 267 мАч/г. Следовательно, углеродный каркас композита вносит наибольший вклад в ёмкость, а именно ~ 1136.4 мАч/г. Известно, что теоретически прогнозируемые удельные ёмкости графена и ОУНТ одинаковы и равны 1116 мАч/г [118], что близко к полученным результатам для композита графен/ОУНТ. По результатам численных экспериментов установлено, что для модели I наибольшие значения удельной ёмкости были достигнуты при 9.8–13 мас.% кремния, а максимальная ёмкость составила 1507.7 мАч/г (таблица 2.4). Наименьшее значение ёмкости 922.4 мАч/г было получено в случае максимальной концентрации кремния 44.5 мас.%. Данный результат можно объяснить тем, что большое количество кремния «экранирует» литий, атомы которого могут быть интеркалированы только на поверхности кластеров Si_{16} и на некоторые свободные участки композита (рисунок 2.15в).

Аналогичные исследования были проведены для модели II с различной массовой долей кремния. Полученные результаты расчета представлены в таблице 2.5. Из данных таблицы следует, что наиболее эффективными будут композиты с долей кремния ~ 9–18.4 мас.%. В этом диапазоне одновременное изменение соотношений Li: C и Li: Si обеспечивает наибольшее число атомов лития, образовавших ковалентные связи с атомами углерода и кремния. Оптимальная массовая доля кремния составляет ~ 12–18.4 мас.%, так как в этом случае наблюдались максимальные значения ёмкости. На рисунке 2.15г показано изменение удельной ёмкости композита графен/ОУНТ в зависимости от массовой доли кремния. Оптимальная массовая доля кремния для обеих моделей композита находилась в диапазоне 12–18 мас.%. Из рисунка 2.15г видно, что когда массовая доля кремния достигает 30 мас.% и более, ёмкость начинает быстро уменьшаться, что снижает эффективность композита. Это подтверждают и данные таблицы 2.5 для соотношений Li:C и Li:Si. Массовая доля кремния ~ 30 мас.% является критической, поскольку в этом случае резко уменьшается количество атомов лития, ковалентно связанных с углеродом и кремнием [119].

Таблица 2.5 Параметры композита графен/ОУНТ(9,9) /кремний (модель II)

Количество атомов в супер-ячейке	6671	6675	6707	6725	6808	6833	6884
Количество атомов кремния в супер-ячейке (кластеров Si ₁₆)	80 (5)	128 (8)	176 (11)	288 (18)	576 (36)	672 (42)	944 (59)
Число атомов лития в супер-ячейке	3615	3571	3555	3461	3256	3185	2964
Массовая доля кремния, %	5.9	9.1	12.1	18.4	31.2	34.6	42.6
Отношение Li: C	1:2	2:3	2:3	2:3	2:3	1:2	1:2
Отношение Li: Si	5:1	4:1	4:1	3:1	3:2	3:2	1:1
Удельная ёмкость углеродного каркаса, мАч/г	1138.8	1136.1	1134.2	1134.5	1131.9	1052.2	954.0
Удельная ёмкость кластеров кремния, мАч/г	193.9	217.5	299.7	334.1	225.4	238.9	180.7
Интерметаллическая фаза Li _x Si	3.44	2.50	2.59	1.90	0.76	0.72	0.44
Удельная ёмкость композита, Ач/г	1332.7	1353.6	1433.9	1468.6	1357.3	1291.1	1134.7
Ширина запрещенной зоны, эВ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Энергия Ферми, эВ	-4.53	-4.08	-3.81	-3.66	-3.64	-3.51	-3.48
q (для супер-ячейки), /e/	5.10	8.67	13.83	16.87	18.51	22.95	24.85

Изучение процесса отрыва лития было сосредоточено на определении энергии связи между ионом лития и компонентами материала электрода. Поэтому были рассчитаны профили потенциального барьера для отрыва атома лития с поверхности углеродного каркаса и кластера кремния. Поскольку суперячейка композита содержала несколько сотен атомов, было построено несколько ячеек, содержащих один атом лития и фрагмент композита: графен, нанотрубку (9,9) и кремниевый кластер. При взаимодействии иона лития с составным фрагментом равновесная структура такого соединения была выявлена оптимизацией атомной структуры супер-ячейки. Затем атом лития удалялся от фрагмента композита на расстояние 10 \AA с шагом 0.5 \AA . На каждом этапе рассчитывались энергия ячейки и энергия связи между литием и каждым из композитных фрагментов. На рисунке 2.16 показаны графики энергии связи. Для отрыва атома Li от внешней поверхности нанотрубки требуется наименьшее количество энергии, около 0.544 эВ, в то время как ион лития взаимодействует с тремя атомами трубки. Эти результаты соответствуют [120], где энергия связи между трубкой (9,9) и ионом лития находилась в диапазоне 0.5–0.6 эВ. Энергия связи лития и графена была больше и составляла 1.09 эВ, а атом лития взаимодействовал с шестью атомами графена. Это значение равно удвоенному значению энергии связи между литием и ОУНТ. Наибольшая энергия связи была обнаружена для взаимодействия лития с кремнием и кластерами кремния: для соединений Li-Si и Li-Si₁₆ она составила 1.78 эВ и 1.92 эВ соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами работ [121, 122]. Таким образом, наиболее энергоемким процессом является удаление лития из кремниевых структур.

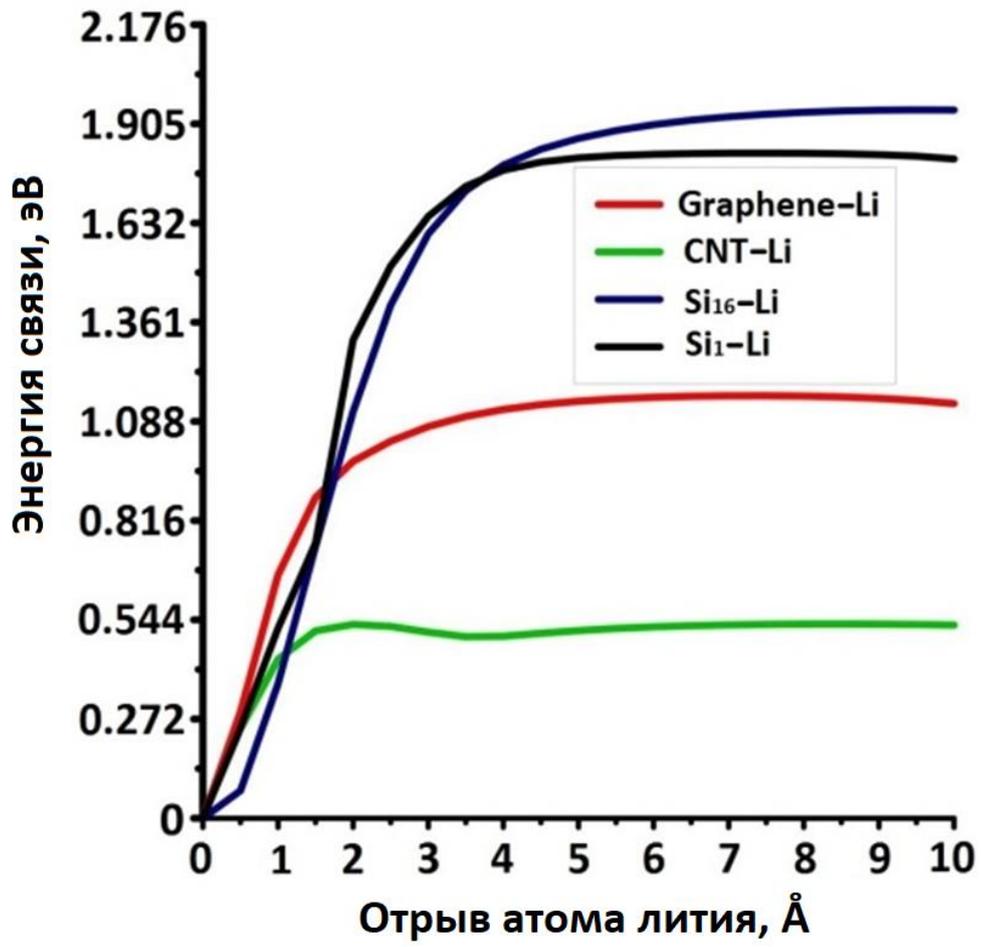


Рисунок 2.16 – Энергия связи атома лития с компонентами материала электрода

Заключение ко второй главе

Проведен поиск эффективного материала для электрода портативных источников электрической энергии нового поколения на основе графен/ОУНТ композитных тонких плёнок первого типа 1) с вертикально ориентированными нанотрубками с закрытыми концами и второго типа 2) с вертикально ориентированными открытыми нанотрубками, соединяющими три последовательно расположенных монослоя графена.

Критериями эффективности выступали:

I) оптимальная массовая доля кремния, обеспечивающая максимальную ёмкость,

II) оптимальное соотношение Li:C и Li:Si, когда на меньшее количество атомов C и Si приходится большее количество ионов Li;

III) наиболее энергетически выгодный процесс делитирования.

В результате для первого типа композитных плёнок установлено:

– модифицирование композита кремниевыми кластерами положительно влияет на улучшение электрофизических свойств. Модифицирование нанополостей кремнием в случае заполнения литием композита позволило увеличить удельную ёмкость на 37%, в случае заполнения натрием – на 22.2%. Кроме того, модификация кремнием позволила значительно снизить электрическое сопротивление – на два порядка, по сравнению с немодифицированным (см. п.2.2.2).

– сравнение заполнения лития с заполнения натрием модифицированных композитов показало, что наиболее выгодным является заполнение натрием модифицированных кремнием композитов. Особенно надо отметить величину улучшения с позиции удельной ёмкости. По сравнению с удельной ёмкостью графита полученные структуры продемонстрировали десятикратное увеличение удельной ёмкости, то есть такие структуры (с натрием) могут составить конкуренцию литиевым источникам.

Для плёнок с вертикально ориентированными открытыми нанотрубками, соединяющими три последовательно расположенных монослоя графена установлено:

– для структур с расстоянием между графеновыми листами ~ 2 нм и шагом между ОУНТ ~ 5 нм (модель I) оптимальная концентрация кремния в нанополостях композита составляет 13.0 мас.%, поскольку при этом ёмкость составляет ~ 1507 мАч/г, что больше ёмкости электрода из графита и электрода из ОУНТ на 35%. Для такой малой массовой доли кремния количество лития, захваченного кремнием, составляло $\sim 27\%$ от количества лития, захваченного углеродным каркасом, при этом $\text{Li:C} = 1:2$, а $\text{Li:Si} = 2:1$;

– для структур с расстоянием между графеновыми листами ~ 3 нм и шагом между ОУНТ ~ 5 нм (модель II) оптимальная концентрация кремния в нанополостях композита составляет 18.4 мас.%, поскольку при этом ёмкость составляет ~ 1468 мАч/г, что больше ёмкости электрода из графита и электрода из ОУНТ на 32%. Для такой малой массовой доли кремния количество лития, интеркалированного в кремний, составляло $\sim 45\%$ от количества лития, захваченного углеродным каркасом, при этом $\text{Li:C} = 2:3$, а $\text{Li:Si} = 3:1$.

– Сопротивление композита с литием/натрием и кремнием существенно снизилось, по сравнению с чистым композитом графен/ОУНТ. Сопротивление первоначального, чистого композита составляло около 5 МОм, но с добавлением кластера кремния сопротивление супер-ячейки упало до 17.2 кОм. Данный эффект объясняется переносом заряда с кластера кремния на углеродный каркас, а также сдвигом энергии Ферми в область разрешенных состояний.

Таким образом, увеличение объема супер-ячейки (за счет более длинной трубки, увеличивающей расстояние между графеновыми листами) не привело к улучшению качества материала электрода. Для модели I с короткими ОУНТ максимальная ёмкость на 10% выше по сравнению с моделью II с более длинной ОУНТ. В пользу модели I также говорит значительно меньшая массовая доля кремния (13 мас.%) и небольшая доля захваченного лития, что очень важно для процесса разряда. Действительно, как можно было видеть из данных,

представленных в таблице 2.3, наиболее энергоемким является отрыв атомов лития от кремния, а наиболее энергетически выгодным – отрыв от углеродного каркаса. Как известно, отрыв наибольшего количества ионов лития от атомного каркаса материала электрода обеспечивает долговечность портативных источников электрической энергии из-за обеспечения большого количества циклов зарядки/разрядки.

Можно сделать вывод, что решающую роль играет не объем супер-ячейки углеродного графен/ОУНТ материала, а поверхность. В связи с этим фактом, преимущество – на стороне модели I, в которой основную роль в процессе заполнения литием играет именно поверхность.

Глава 3 Электронное строение, квантовая ёмкость и электропроводность графен/ОУНТ тонких плёнок, модифицированных кластерами бора

Данная глава посвящена исследованию физического явления – перетеканию заряда между кластерами бора B_{12} и углеродным каркасом, влиянию этого процесса на квантовую ёмкость композита, с позиции поиска наиболее оптимальной модификации графен/ОУНТ композитных тонких плёнок для ионисторов, то есть модификации, обеспечивающей наибольшую квантовую ёмкость и электропроводность.

3.1 Графен/ОУНТ композит без кластеров бора

Распределение зарядов по атомам супер-ячеек композита графен/ОУНТ с трубками с закрытыми концами приведены на рисунке 3.1а-в и открытой ОУНТ (9,9) типа «кресло» на рисунке 3.1г. Для оценки перераспределения заряда по атомам были выбраны супер-ячейки с наиболее отрицательной величиной энергии формирования – это супер-ячейка (5,5) с ОУНТ длиной 1.68 нм, (6,6) с ОУНТ длиной 1.32 нм и (9,0) с ОУНТ длиной 1.82 нм. Из рисунка 3.1а-г видно, что в местах дефектов заряд перераспределяется интенсивнее, чем в бездефектных. Это наблюдается как на стыке листа графена с ОУНТ, так и в области шапочки трубки. Причем для супер-ячейки с ОУНТ (6,6) заряд перераспределен более равномерно, чем у супер-ячеек с ОУНТ (5,5) и (9,0), так как расположение дефектов имеет осесимметричный характер. На рисунке 3.1а-г красным цветом показаны атомы с недостатком заряда, синим цветом с избытком заряда. Распределение заряда по атомам супер-ячеек было получено в ходе оптимизации структуры (см. главу 1). Перераспределение заряда в супер-ячейке композита с открытой ОУНТ и двумя листами графена (рисунок 3.1г) показывает аналогичное поведение – заряд интенсивно перераспределен в областях дефектов, возникающих в местах соединения листов графена и углеродных нанотрубок. Отметим, что среди графен/ОУНТ композитных плёнок в данной главе исследуются только монослойные плёнки с открытыми трубками и двумя монослоями графена.

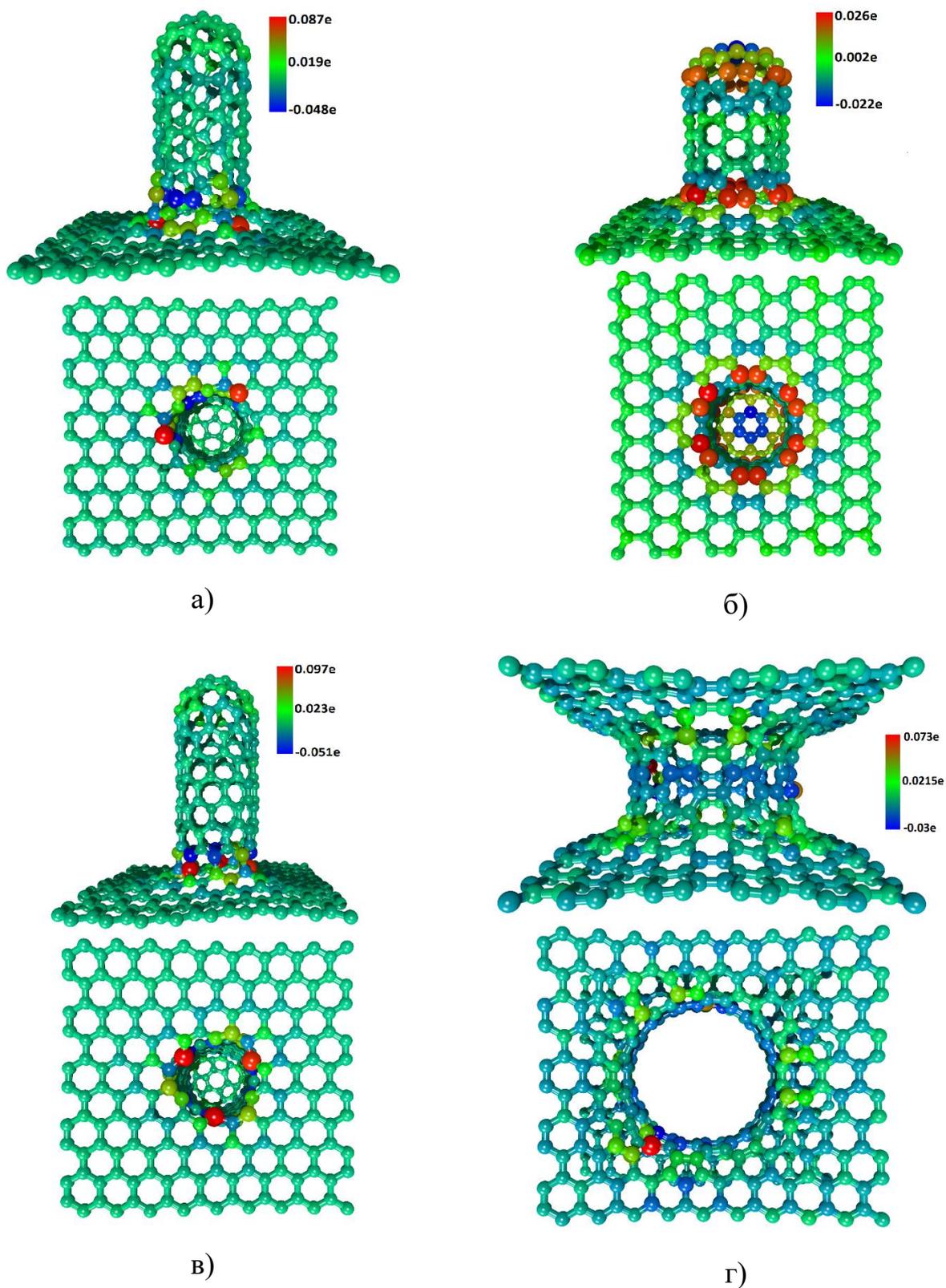


Рисунок 3.1 – Распределение заряда в супер-ячейках композита графен/ОУНТ: а) супер-ячейка (5,5) с ОУНТ длиной 1.68 нм; б) супер-ячейка (6,6) с ОУНТ длиной 1.32 нм; в) супер-ячейка (9,0) с ОУНТ длиной 1.82 нм; супер-ячейка (9,9) с открытой ОУНТ диаметром 1.225 нм и двумя листами графена

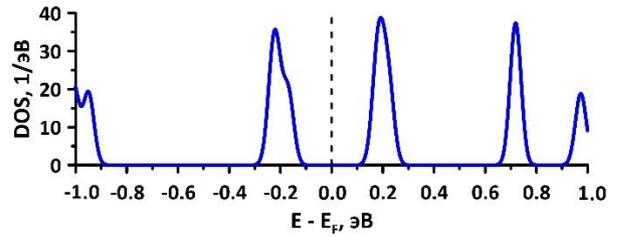
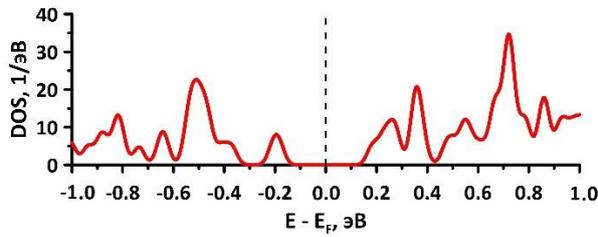
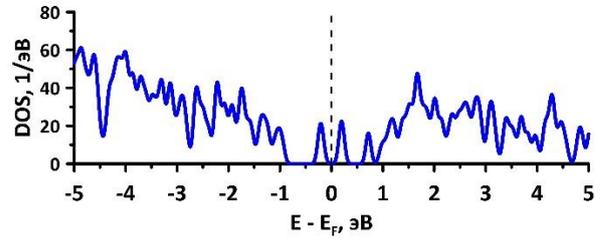
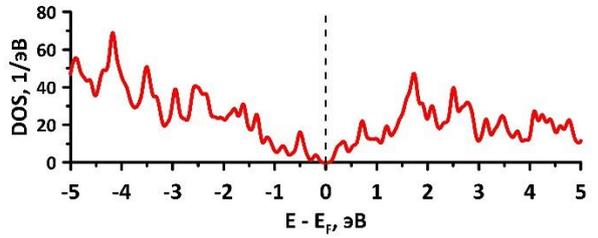
Графики плотностей электронных состояний (DOS) для композитов графен/ОУНТ с различными типами трубок представлены на рисунке 3.2а-г. Согласно графикам плотности электронных состояний, композиты с закрытой ОУНТ имеют запрещённую зону. Композит с ОУНТ (5,5) имеет щель шириной 0.27 эВ, с трубкой (6,6) – 0.22 эВ, а с трубкой (9,0) – 0.2 эВ. Как видно из графиков, ширина запрещенной зоны композита зависит от хиральности ОУНТ. Таким образом композиты графен/ОУНТ характеризуются полупроводниковым типом проводимости. Представленные супер-ячейки с нанотрубками с закрытыми концами имеют пики DOS в приблизительно равных участках для энергий -0.2 эВ и 0.2 эВ.

В свою очередь, модель супер-ячейки с ОУНТ (9,9) с открытыми концами и двумя листами графена (рисунок 3.2г) не имеет запрещенной зоны вблизи энергии Ферми. Данная супер-ячейка композита характеризуется металлическим типом проводимости с явным пиком плотности состояний вблизи энергии Ферми.

3.1.1 Квантовая ёмкость

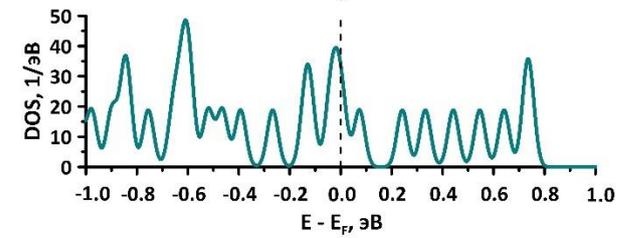
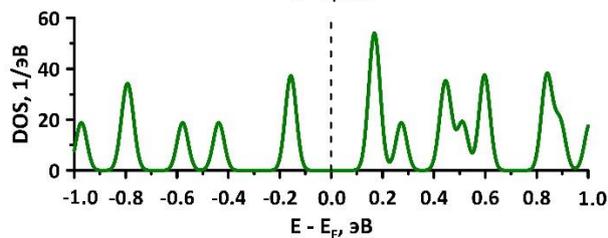
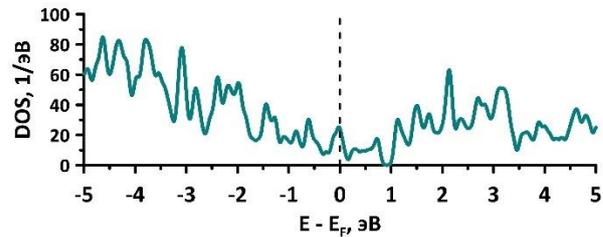
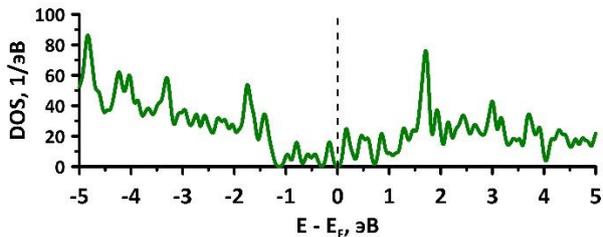
Следующим этапом исследования является расчет квантовой ёмкости супер-ячеек композита графен — ОУНТ, которая играет ключевую роль в ионисторах (суперконденсаторах - СК) [123]. Ионистор представляет собой устройство для накопления электростатического заряда на его электродах. Electroдами ионистора служит, например, активированный уголь, помещенный в водный или органический электролит. Энергия ионистора хранится в его ёмкости двойного электрического слоя, который образуется на границе раздела сред электрод – электролит [124].

Толщина двойного электрического слоя — есть расстояние между «обкладками» СК, которая за счет использования электролита крайне мала. Использование пористых углеродных материалов в качестве электродов позволяет накапливать намного больше энергии, по сравнению с обычными диэлектрическими конденсаторами, за счет большой площади и развитой поверхности электрода.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 3.2 – Плотность электронных состояний для супер-ячеек композита графен/ОУНТ: а) супер-ячейка (5,5) с ОУНТ длиной 1.68 нм; б) супер-ячейка (6,6) с ОУНТ длиной 1.32 нм; в) супер-ячейка (9,0) с ОУНТ длиной 1.82 нм; г) супер-ячейка (9,9) с открытой ОУНТ диаметром 1.225 нм и двумя листами графена

Суммарная ёмкость электрода в СК описывается выражением (3.1):

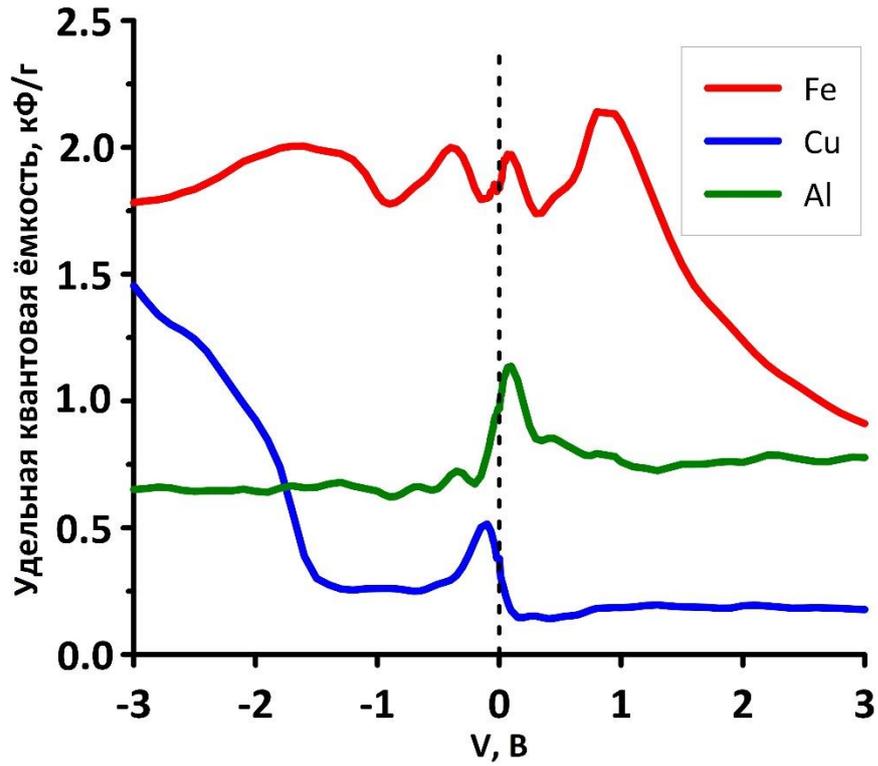
$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_D} + \frac{1}{C_Q}. \quad (3.1)$$

Здесь квантовая ёмкость C_Q и ёмкость двойного слоя C_D вносят вклад в общую ёмкость электрода C_{Total} . Квантовая ёмкость, впервые рассчитанная в работе [125], напрямую связана с плотностью электронных состояний материала, поэтому для материалов с низкой плотностью электронных состояний квантовая ёмкость также будет низкой:

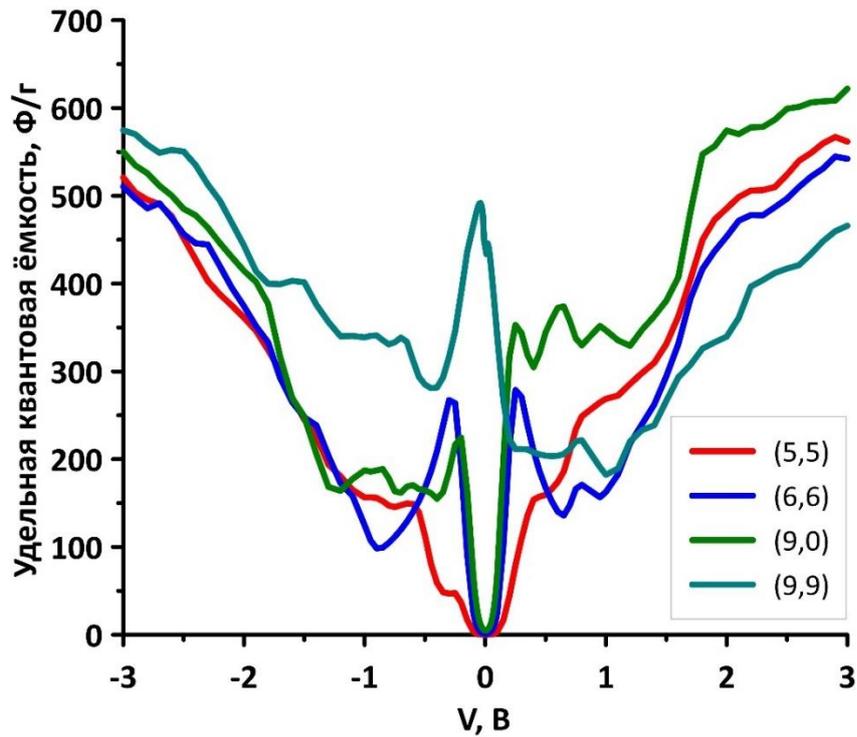
$$C_Q(V) = \frac{1}{mV} \int_0^V eD(E_F - eV)dV, \quad (3.2)$$

где m - масса объекта, V - смещение, рассчитываемое как изменение уровня Ферми при изменении заряда объекта, e - элементарный заряд, D - плотность состояний при приложенном смещении, E_F - уровень Ферми [126].

Для оценки величины C_Q удобно использовать удельную квантовую ёмкость, которая приводится на один грамм массы материала. Для металлических электродов, например, электродов классического диэлектрического конденсатора величина удельной C_Q будет иметь высокие значения за счет высокой плотности электронных состояний. Для примера, на рисунке 3.3а. представлены рассчитанные величины удельной C_Q для трех различных металлов: железа, меди и алюминия. Как видно из рисунка, при некоторых напряжениях смещения значения удельной C_Q превышает тысячу Фарад на один грамм массы металла. Несмотря на столь высокое значение удельной C_Q металлов их ёмкость двойного электрического слоя C_D крайне низка, что и приводит к очень незначительной общей ёмкости C_{Total} металлических электродов.



а)



б)

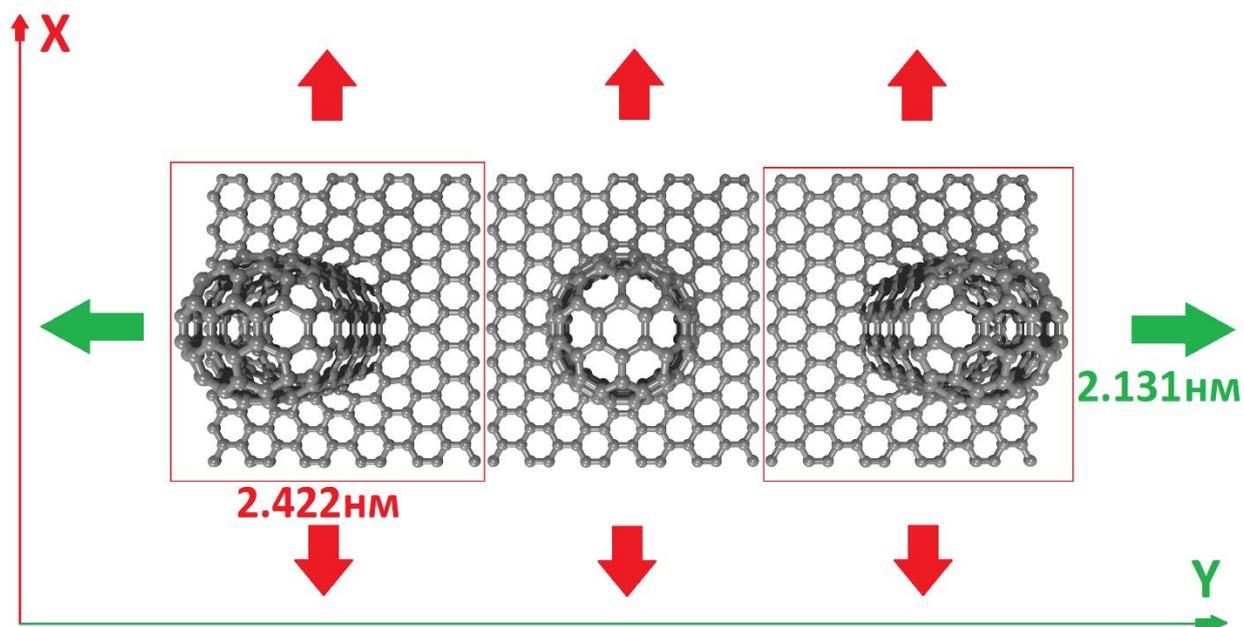
Рисунок 3.3 – Графики квантовой ёмкости: а) трех металлов – железо, медь и алюминий; б) супер-ячеек композита графен/ОУНТ с трубками (5,5), (6,6), (9,0) и (9,9)

На рисунке 3.3б приведены графики рассчитанной удельной квантовой ёмкости для моделей супер-ячеек композита графен/ОУНТ с трубками (5,5), (6,6), (9,0) и (9,9). Супер-ячейки с закрытыми трубками, имеющие запрещенную зону, обладают практически нулевой удельной квантовой ёмкостью C_Q при нулевом смещении, в то время как супер-ячейка композита с трубкой (9,9) имеет пик C_Q величиной ~ 480 Ф/г при нулевом напряжении смещения. Такое поведение квантовой ёмкости объясняется характерным распределением плотности электронных состояний для данных моделей супер-ячеек – у моделей с ОУНТ (5,5), (6,6) и (9,0) с низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми наблюдается и низкое значение удельной C_Q при нулевом смещении.

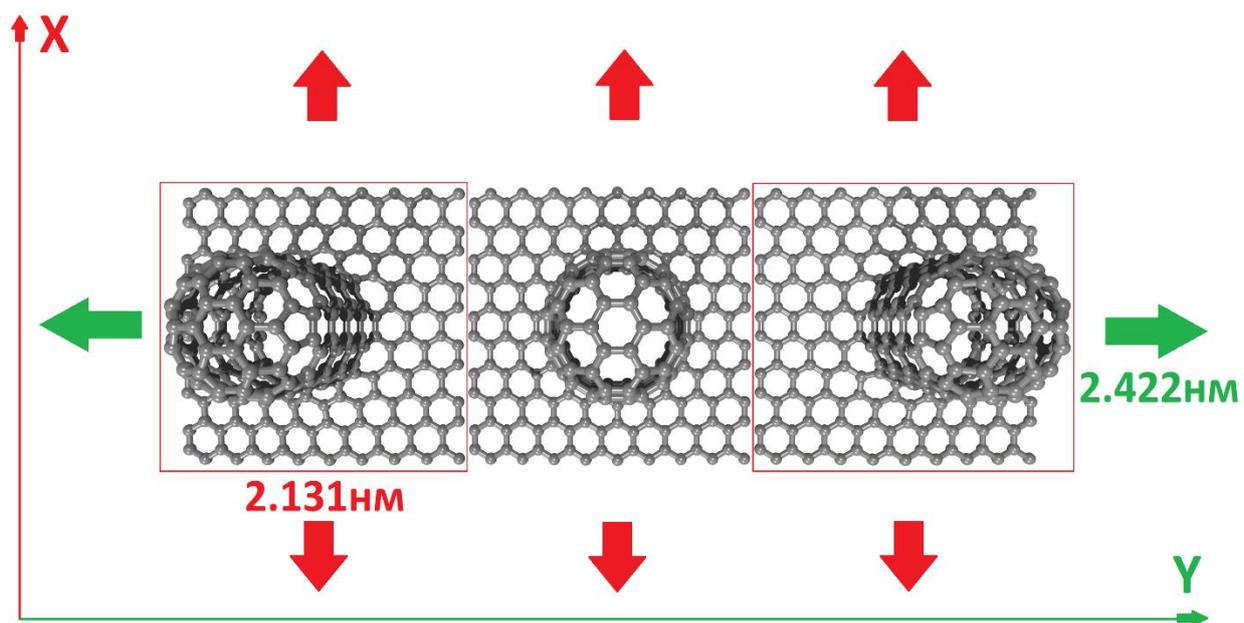
3.1.2 Электропроводность

Далее в рамках исследования свойств супер-ячеек композита графен/ОУНТ были рассчитаны функции пропускания электронов. Исследование проводилось вдоль обоих направлений трансляции, как X, так и Y. На примере модели супер-ячейки (6,6) с длиной ОУНТ 1.32 нм представлена картина расчета транспорта в направлении «кресло» и направлении «зигзаг». Супер-ячейка композита заключена между электродами, которые представлены аналогичными ячейками, как показано на рисунке 3.4.

На рисунке 3.5 представлены функции пропускания электронов $T(E)$ супер-ячеек композита с ОУНТ хиральности (5,5), (6,6), (9,0) и (9,9). Как видно из результатов расчета $T(E)$, для моделей супер-ячеек с закрытой трубкой ширина области с нулевой проводимостью не меняется в зависимости от направления токопереноса. В тоже время, модель с открытой ОУНТ (9,9) обладает металлическими свойствами. Также, как и в случае с закрытыми ОУНТ, вдоль направления «кресло» проводимость выше, нежели вдоль направления «зигзаг». В таблице 3.1 ниже представлены значения величины удельного сопротивления, ширины области с нулевой проводимостью и энергии Ферми для рассмотренных моделей супер-ячеек композита графен/ОУНТ.

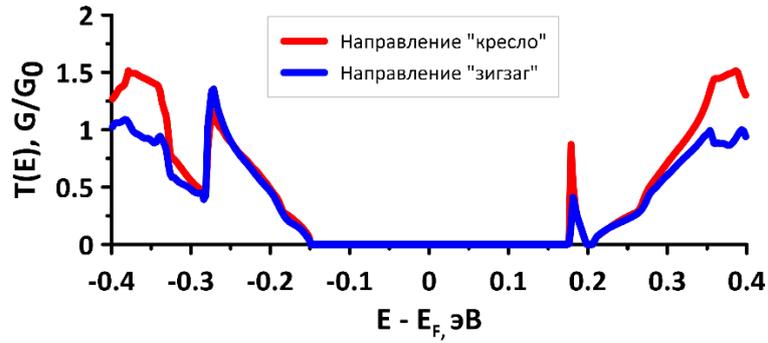


а)

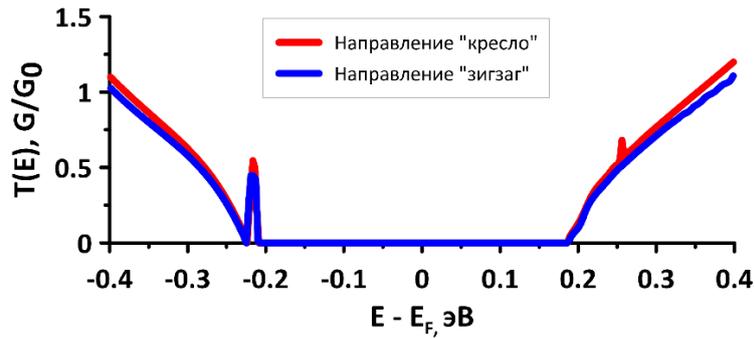


б)

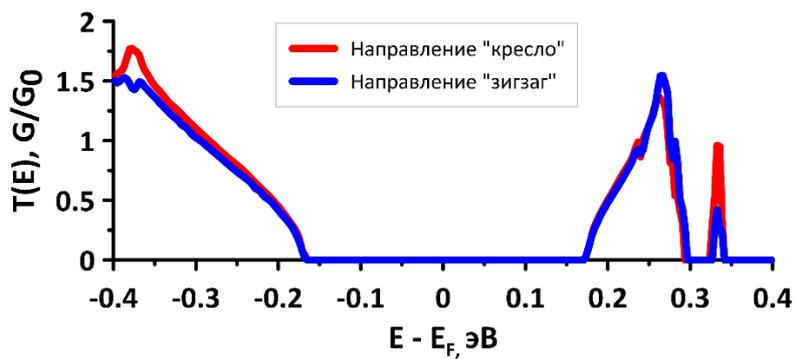
Рисунок 3.4 – Супер-ячейка композита с ОУНТ (6,6) а) при электронном транспорте вдоль направления «кресло»; б) при электронном транспорте вдоль направления «зигзаг»



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.5 – Функции $T(E)$ супер-ячеек композита графен/ОУНТ в направлениях «кресло» и «зигзаг» а) модель с ОУНТ (5,5); б) модель с ОУНТ (6,6); в) модель с ОУНТ (9,0); г) модель с ОУНТ (9,9)

Таблица 3.1 Электрофизические характеристики атомистических моделей супер-ячеек композита графен/ОУНТ

Хиральность ОУНТ в рассмотренных моделях супер- ячеек	Удельное сопротивление супер-ячейки вдоль «кресло», Ом·м	Удельное сопротивление супер-ячейки вдоль «зигзаг», Ом·м	Ширина запрещенной зоны, эВ	Энергия Ферми, эВ
(5,5)	0.0264	0.0316	0.325	-4.715
(6,6)	0.1104	0.1221	0.414	-4.869
(9,0)	0.0265	0.0279	0.372	-4.691
(9,9)	$1.619 \cdot 10^{-05}$	$9,274 \cdot 10^{-05}$	–	-4.716

3.2 Графен/ОУНТ композит с различной массовой долей бора

Одним из способов изменения электронно-энергетических характеристик углеродных материалов является адсорбция различных соединений на их поверхности, как показано в теоретических [127–130] и экспериментальных работах [131, 132]. Одна из наиболее успешных модификаций углеродных структур - функционализация борсодержащими соединениями [133–136]. Например, в работах [137–140] синтезированы электроды с удельной ёмкостью от 145 до 200 Ф/г, отличающиеся отличной цикличностью и высокой удельной мощностью. В исследовании [141] было показано, что электрод СК на основе оксида марганца ОУНТ и бора после 5000 циклов заряда/разряда демонстрирует удельную суммарную ёмкость 1544 Ф/г. Также в работе [142] электродный материал на основе многослойных ОУНТ, легированных нитридом бора, имеет высокую удельную мощность 220 Вт/кг, а в исследовании [143] электроду СК удалось сохранить 98% своей первоначальной общей ёмкости после 10 000 циклов заряда/разряда.

Таким образом, многочисленные современные научные исследования, как экспериментальные, так и теоретические, подтверждают перспективность электродных материалов СК на основе углеродных структур и бора. В то же время повышение эффективности этих материалов действительно возможно благодаря предварительным исследованиям способов повышения C_Q за счет изменения топологии и морфологии применяемых материалов. Увеличение C_Q неизбежно приведет к увеличению общей ёмкости электрода СК.

В качестве модификации супер-ячеек композита графен/ОУНТ был выбран икосаэдрический кластер бора B_{12} , так как данный тип кластеров уже применяются в электродах СК и показывают отличную цикличность с сохранением 96% первоначальной ёмкости [144]. Для исследования данной модификации использовались подходы, верифицированные при изучении электронных параметров 2D-борофена [6*,7*].

3.2.1 Перетекание заряда, плотность электронных состояний и квантовая ёмкость

На рисунке 3.6 (слева) представлены супер-ячейки композита с закрытыми ОУНТ (6,6) с количеством кластеров бора от одного до пяти. На рисунке 3.6 (справа) показано перераспределение заряда по атомам супер-ячейки композита графен/ОУНТ с кластерами бора B_{12} . Как видно из рисунка, кластеры бора передали часть заряда углеродной структуре, с образованием избытка заряда на углеродном каркасе. С каждым добавлением кластера бора избыточный заряд на углеродной структуре увеличивается. Ниже в таблице 3.2 представлена величина переданного заряда и энергия Ферми супер-ячеек композита графен/ОУНТ с кластерами бора. С каждым добавленным кластером бора энергия Ферми смещается в область валентной зоны. С добавлением второго кластера бора величина переданного углеродной структуре заряда практически не изменяется, однако судя по цветовой маркировке перераспределения заряда по атомам супер-ячейки, представленной на рисунке 3.6 (справа) с каждым добавлением кластера заряд перераспределяется по всем объектам супер-ячейки.

Далее, на рисунке 3.7 представлены графики плотности электронных состояний супер-ячеек композита графен/ОУНТ (6,6) с кластерами бора. На рисунке 3.7 наблюдается резкий рост числа состояний вблизи энергии Ферми в зависимости от количества кластеров бора. Кластеры внесли существенный вклад в количество состояний в диапазоне от -0.1 эВ до 0.1 эВ и практически не изменили профиль кривых плотности состояний за пределами этих энергий. Ширина запрещенных зон в диапазоне энергий от -1.0 эВ до -0.4 эВ, и от 0.25 эВ до 0.67 эВ практически не изменилась. После внесения пятого кластера пик плотности состояний вблизи энергии Ферми снизился, но появились дополнительные состояния на энергии 0.1 эВ с уширением до -0.1 эВ. Рост числа состояний приводит и к росту удельной квантовой ёмкости в области положительного смещения. В таблице 3.3 приведены величины удельной квантовой ёмкости C_Q в зависимости от массовой доли бора.

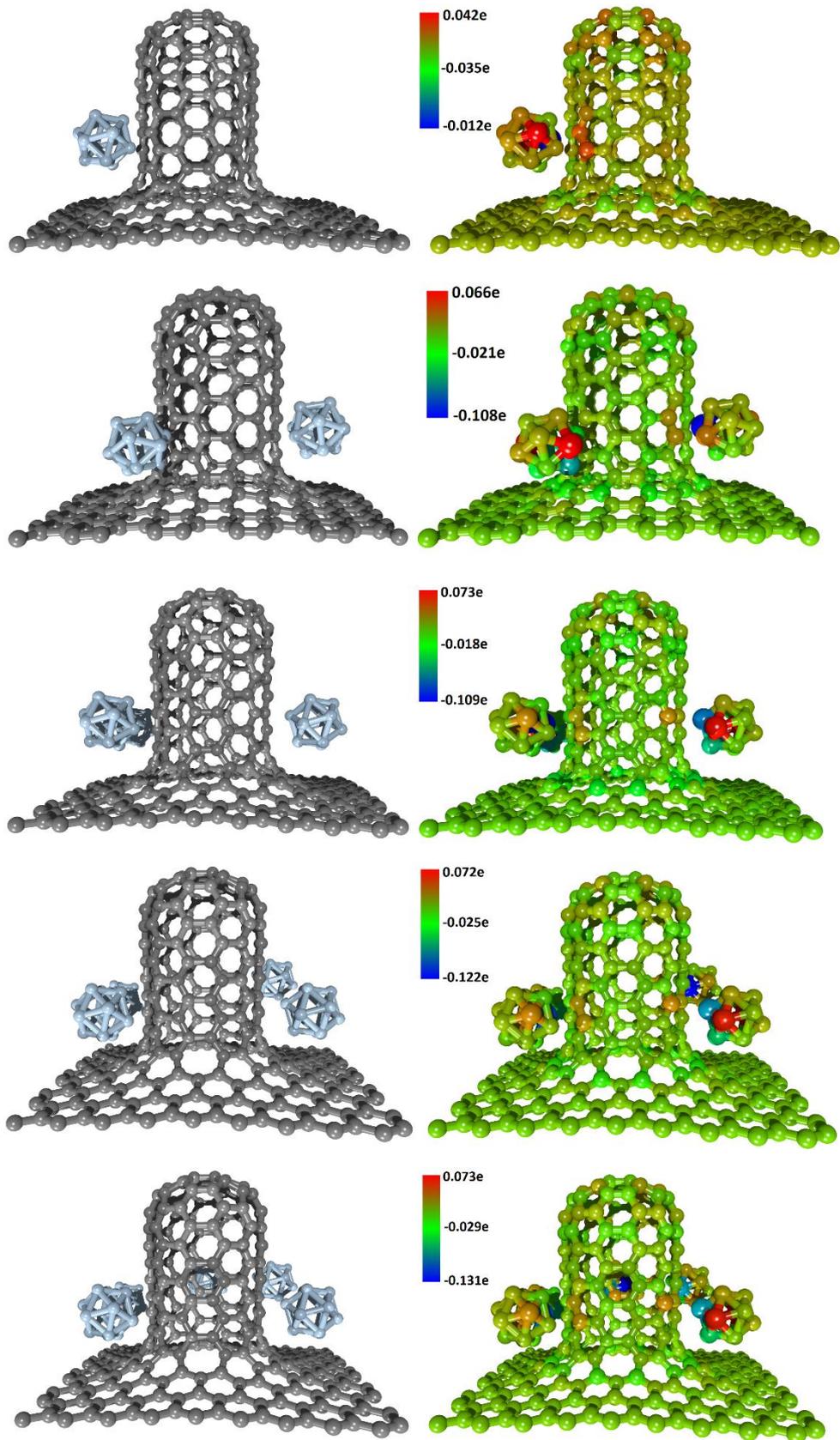


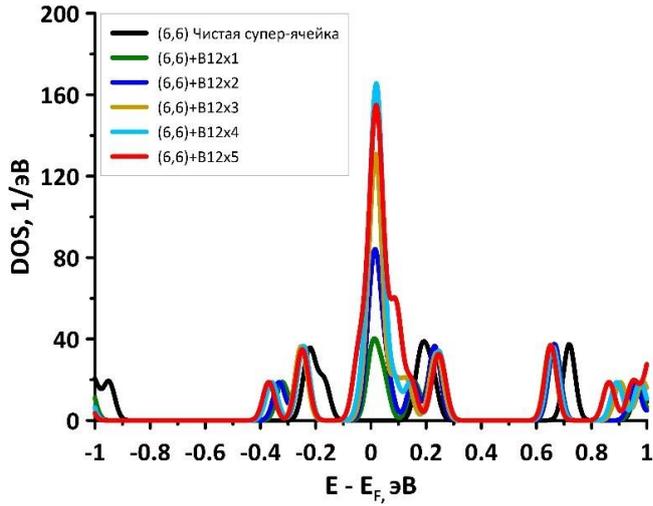
Рисунок 3.6 — Супер-ячейки композита графен/ОУНТ (6,6) с кластерами бора В₁₂ в количестве от одного до пяти. Перераспределение заряда по атомам

Таблица 3.2 Зависимость переданного заряда от количества кластеров бора для модели с ОУНТ (6,6)

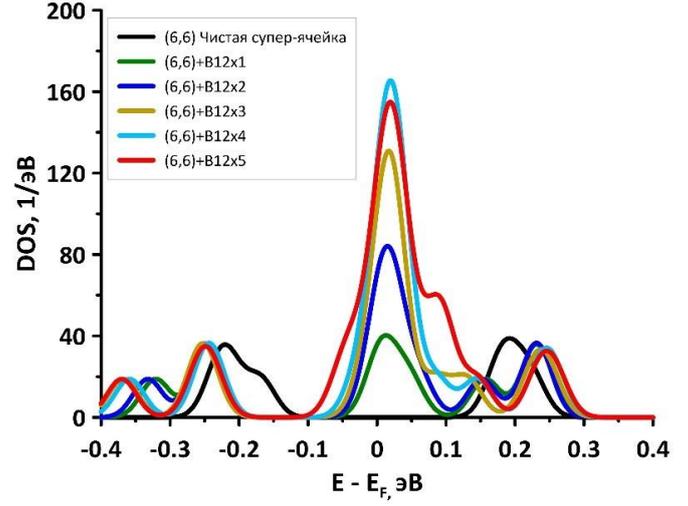
Модель супер-ячейки композита	Переданный углеродной структуре заряд, e^-	Энергия Ферми
(6,6) + B ₁₂ x 1	-0.027	-4.863
(6,6) + B ₁₂ x 2	-0.078	-4.891
(6,6) + B ₁₂ x 3	-0.083	-4.911
(6,6) + B ₁₂ x 4	-0.079	-4.944
(6,6) + B ₁₂ x 5	-0.082	-4.962

Таблица 3.3 Квантовая ёмкость композита с ОУНТ (6,6) в зависимости от массовой доли бора

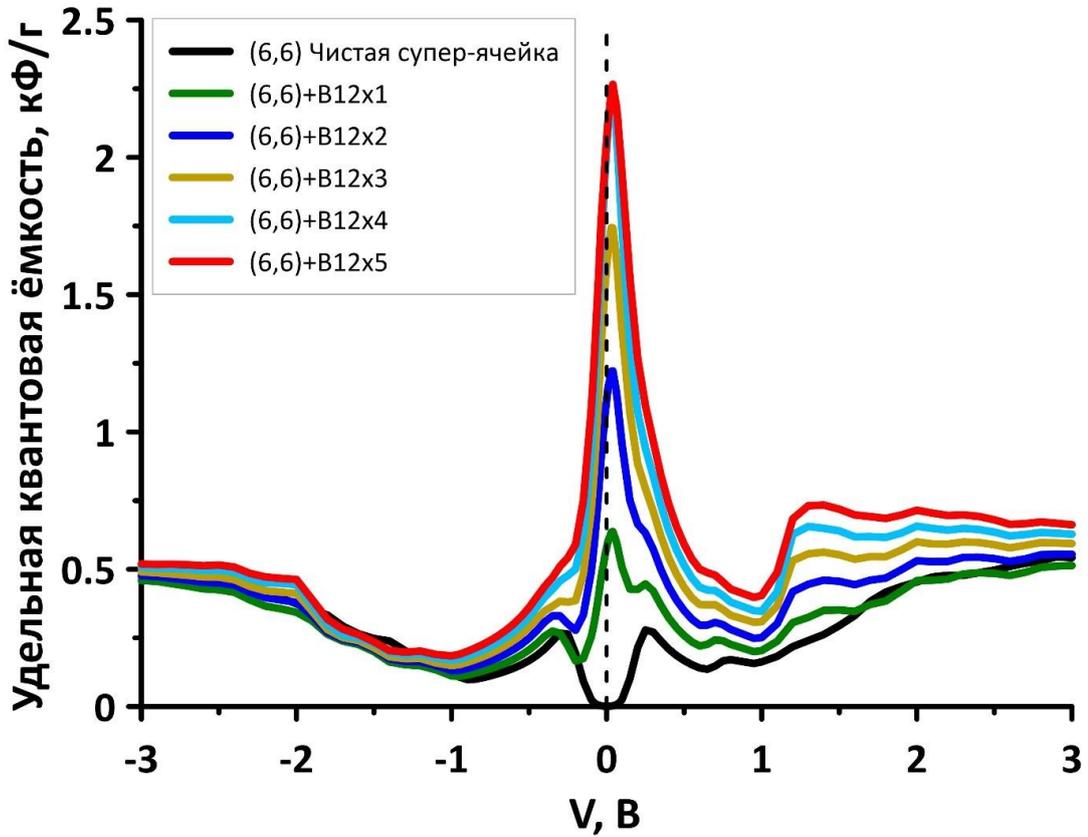
Модель супер-ячейки композита	Удельная квантовая ёмкость, кФ/Г	Сопротивление супер-ячейки композита, кОм	Массовая доля бора, %
(6,6) + В ₁₂ x 1	0.621	89.1	3.75
(6,6) + В ₁₂ x 2	1.221	72.0	7.50
(6,6) + В ₁₂ x 3	1.732	53.2	11.25
(6,6) + В ₁₂ x 4	2.210	48.5	15.00
(6,6) + В ₁₂ x 5	2.232	39.9	18.75



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 — Плотность электронных состояний композита графен/ОУНТ (6,6) с кластерами бора B_{12} : а) диапазон энергий от -1.0 эВ до 1.0 эВ; б) диапазон энергий от -0.4 эВ до 0.4 эВ; в) удельная квантовая ёмкость

Для выявления причины роста числа состояний (DOS) у супер-ячеек композита графен/ОУНТ с бором, была рассчитана плотность электронных состояний и квантовая ёмкость кластеров бора. Супер-ячейка кластеров бора представлена на рисунке 3.8а. Супер-ячейка имеет 50 атомов бора и транслируется по трём векторам трансляции: $L_x - 0.86$ нм; $L_y - 0.86$ нм и $L_z - 0.51$ нм. Супер-ячейка обладает металлическим типом проводимости, так как отсутствует энергетическая щель на энергии Ферми, плотность электронных состояний вблизи энергии Ферми имеет максимум (рисунок 3.8б), характерный для супер-ячеек композита графен/ОУНТ с бором. Этот максимум плотности состояний и обуславливает увеличение числа состояний для супер-ячеек композита графен/ОУНТ с бором. Энергетическая щель в диапазоне энергий от -1.0 эВ до -0.6 эВ, также имеется и в супер-ячейках композита графен/ОУНТ с бором.

Супер-ячейка кластеров бора также обладает и высокой удельной C_Q , достигающая при нулевом смещении 1.369 кФ/г. Однако, можно предположить, что ёмкость двойного слоя C_D данной супер-ячейки будет ограничена плотным расположением кластеров бора, которые будут препятствовать прохождению электролита «вглубь» материала электрода.

Далее, для модели композита с открытой ОУНТ (9,9) и двумя листами графена было проведено аналогичное исследование на предмет влияния кластеров бора B_{12} на электронные свойства супер-ячейки композита. Модель композита заполнялась кластерами бора B_{12} и для каждого случая оценивалось перераспределение заряда, плотность электронных состояний и удельная квантовая ёмкость. На рисунке 3.9 представлено перераспределение заряда по атомам супер-ячейки заполненных бором моделей композита с ОУНТ (9,9). В таблице 3.4 ниже приведены величины переданного заряда и энергия Ферми супер-ячеек композита графен/ОУНТ (9,9) и кластерами бора. Как и в случае моделей с закрытыми трубками углеродный каркас принял заряд, отданный кластерами бора, энергия Ферми также сдвигается в валентную зону.

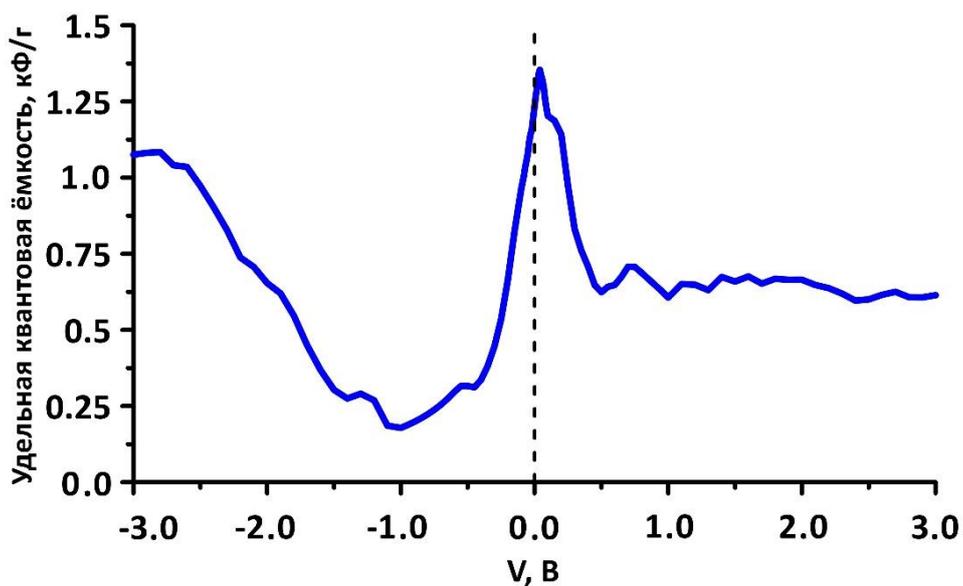
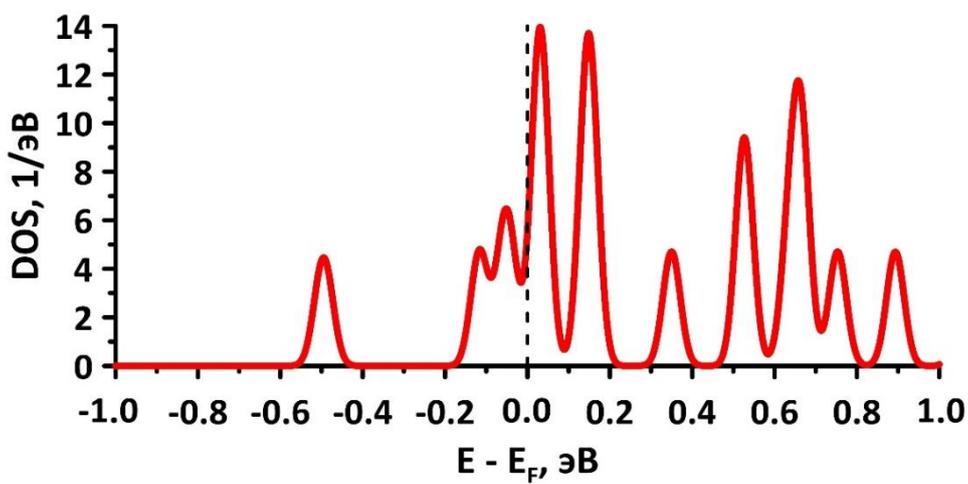
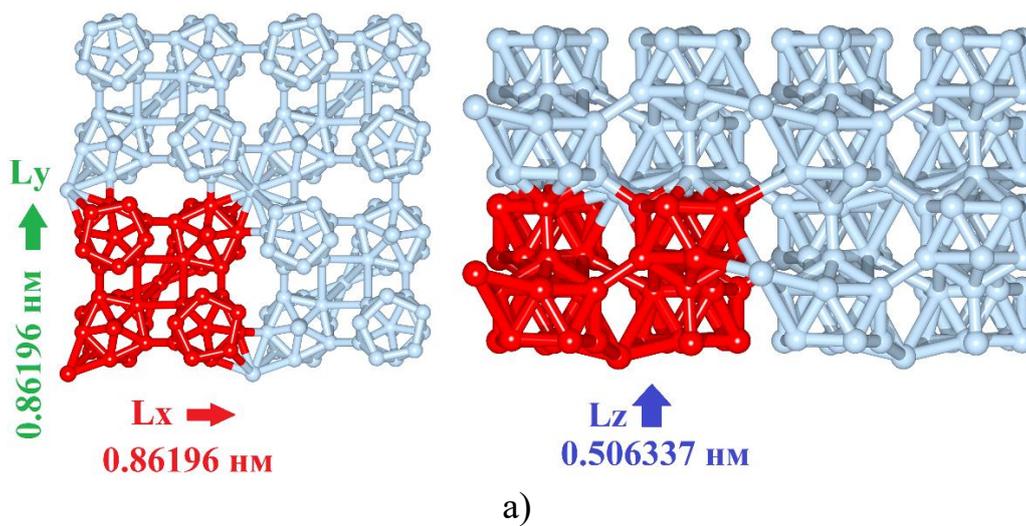


Рисунок 3.8 – Супер-ячейка кластера бора (а); плотность электронных состояний (б); и удельная квантовая ёмкость в зависимости от смещения (в)

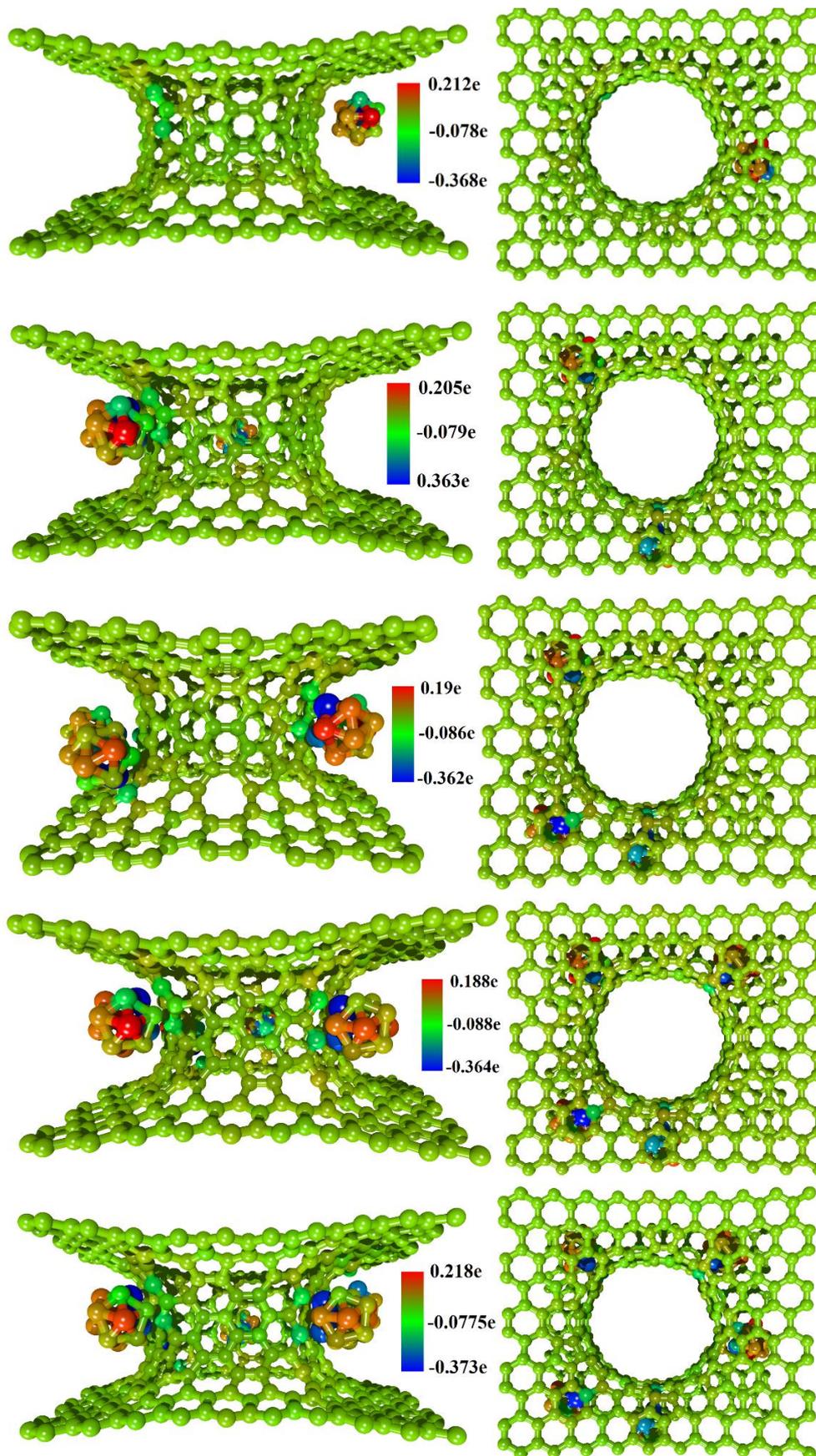


Рисунок 3.9 – Перераспределение заряда по атомам супер-ячейки с ОУНТ (9,9) с кластерами бора B_{12} в количестве от одного до пяти

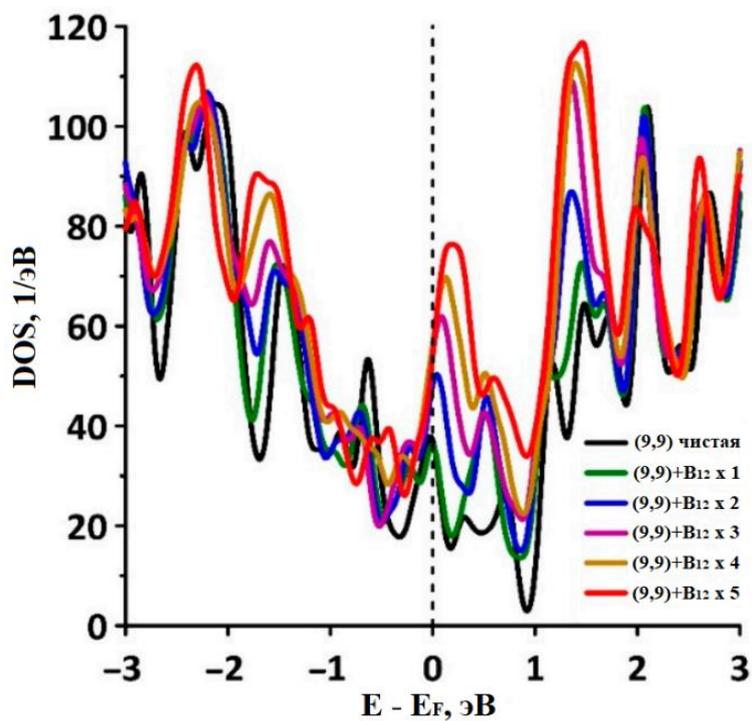
Таблица 3.4 Зависимость переданного заряда от количества кластеров бора для модели с ОУНТ (9,9)

Модель супер-ячейки композита	Переданный углеродной структуре заряд, e^-	Энергия Ферми
(9,9) + B ₁₂ x 1	-0.090	-5.001
(9,9) + B ₁₂ x 2	-0.064	-5.010
(9,9) + B ₁₂ x 3	-0.074	-5.012
(9,9) + B ₁₂ x 4	-0.168	-5.025
(9,9) + B ₁₂ x 5	-0.287	-5.037

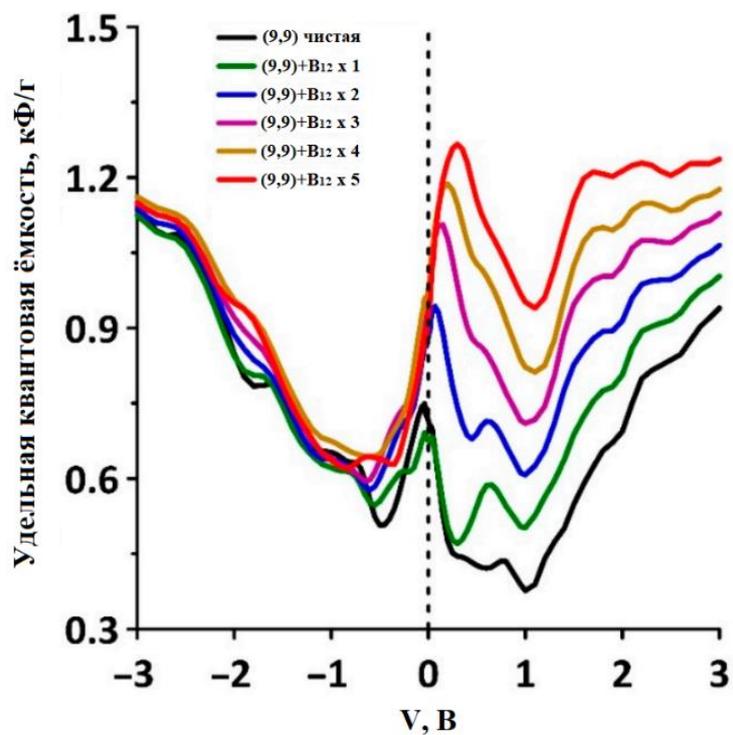
Далее, на рисунке 3.10 представлены графики плотности электронных состояний супер-ячеек композита графен/ОУНТ (9,9) с кластерами бора. По результатам плотности электронных состояний и удельной квантовой ёмкости C_Q для модели композита с ОУНТ (9,9) можно сделать вывод, что кластеры бора B_{12} практически в равной степени влияют на электронные свойства моделей композитов с ОУНТ (6,6) и (9,9). На рисунке 3.10а наблюдается рост числа состояний в зоне проводимости, так как в этой же области кластеры бора имеют максимум числа состояний. Рост числа состояний приводит и к росту удельной квантовой ёмкости в области положительного смещения. Максимально достигнутая величина удельной квантовой ёмкости C_Q для модели композита с ОУНТ (9,9) в присутствии пяти кластеров бора составляет ~ 1.264 кФ/г. Расчет энергии формирования для каждого случая заполнения модели композита указывает на его равновесное состояние. В таблице 3.5 представлены величины энергии формирования, удельной квантовой ёмкости и массовой доли бора.

Так как рассмотренные модели композита графен/ОУНТ являются плёнками, полученные значения удельной квантовой ёмкости можно привести к площади на 1.0 см^2 – мкФ/см². В этом случае для модели композита с ОУНТ (6,6) с кластерами бора B_{12} максимальная величина квантовой ёмкости составляет 294 мкФ/см², а для модели с ОУНТ (9,9) – 216 мкФ/см², что превышает ёмкость модифицированного азотом, серой или фосфором графена в работах [145, 146].

С целью выявления увеличения квантовой ёмкости и проводимости под влиянием кластеров бора было проведено дополнительное исследование с ОУНТ (n,0) (n-кратно трем) полупроводникового типа проводимости. Кластеры бора, в количестве от одного до пяти, располагались как на внешней поверхности ОУНТ (n,0), так и на внутренней. На рисунке 3.11 показана супер-ячейка ОУНТ (n,0) с пятью кластерами и графики удельной квантовой ёмкости в зависимости от количества кластеров бора. Как видно из рисунка 3.11 наличие на поверхности ОУНТ кластеров бора увеличивает удельную квантовую ёмкость материала, а также уменьшает его сопротивление. В таблице 3.6 представлены энергетические и электрофизические характеристики супер-ячеек.



а)

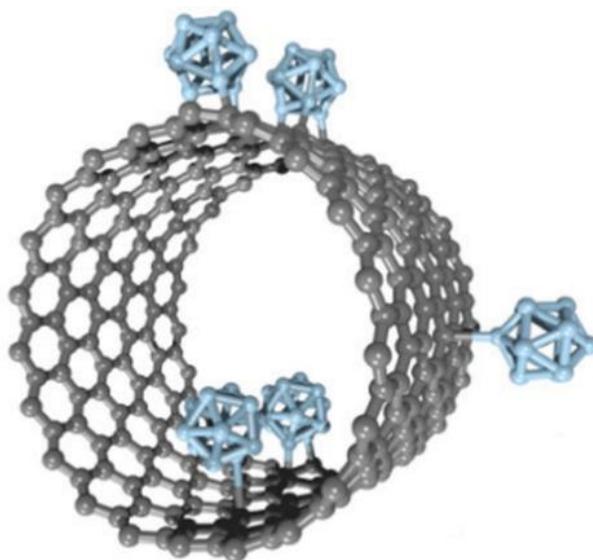


б)

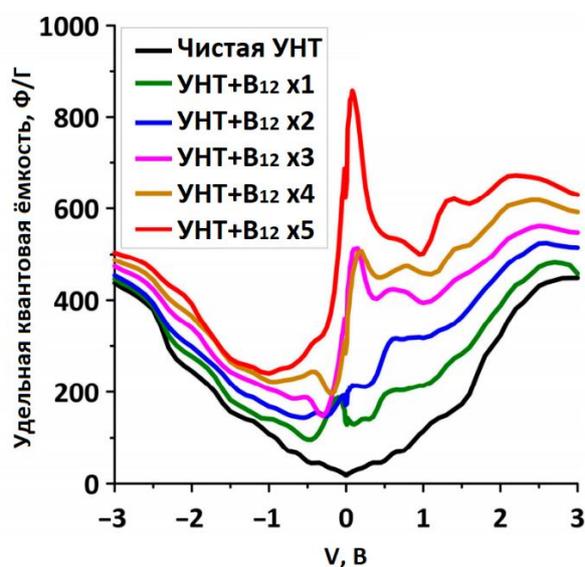
Рисунок 3.10 — Электронные характеристики композита графен/ОУНТ (9,9) с кластерами бора B_{12} : а) плотность электронных состояний; б) удельная квантовая ёмкость

Таблица 3.5 Энергетические и электрофизические характеристики структур композита графен/ОУНТ (9,9) с кластерами бора

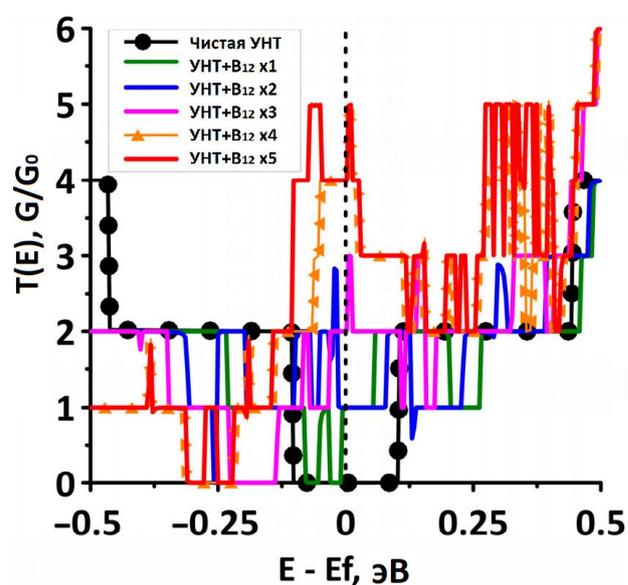
Атомистическая модель супер-ячейки композита	Энергия формирования, эВ/атом	Удельная квантовая ёмкость, кФ/Г	Массовая доля бора, %
(9,9) + B ₁₂ x 1	-0.010	0.677	2.7
(9,9) + B ₁₂ x 2	-0.010	0.961	5.4
(9,9) + B ₁₂ x 3	-0.012	1.103	8.1
(9,9) + B ₁₂ x 4	-0.017	1.191	10.8
(9,9) + B ₁₂ x 5	-0.023	1.264	13.5



а)



б)



в)

Рисунок 3.11 – Супер-ячейка ОУНТ (n,0) (n – кратно трем) с кластерами бора B_{12} : а) пять кластеров на внешней и внутренней поверхности ОУНТ; б) удельная квантовая ёмкость ОУНТ (n,0) с кластерами бора; в) функция пропускания электронов ОУНТ (n,0)

Таблица 3.6 Энергетические и электрофизические характеристики супер-ячеек ОУНТ (n,0) (n – кратно трем) с кластерами бора

Модель супер-ячейки	Чистая ОУНТ (n,0)	ОУНТ + B ₁₂ x1	ОУНТ + B ₁₂ x2	ОУНТ + B ₁₂ x3	ОУНТ + B ₁₂ x4	ОУНТ +B ₁₂ x5
Количество атомов углерода/бора	252/0	252/12	252/24	252/36	252/48	252/60
Массовая доля бора, %	0	4.12	7.91	11.42	14.66	17.68
Энергия формирования, эВ/атом	-	-0.0145	-0.0201	-0.0230	-0.0268	-0.0272
Удельная квантовая ёмкость, кФ/г	0.021	0.121	0.203	0.500	0.504	0.851
Удельное сопротивление, мкОм·м	237.2	19.91	12.13	8.78	4.52	4.14

В случае ОУНТ (n,0) с каждым добавлением кластера бора уменьшается удельное сопротивление вплоть до значения 4.14 мкОм·м (массовая доля бора 17.68%), по сравнению с чистой ОУНТ 237.2 мкОм·м и увеличивается квантовая ёмкость, что наблюдается и для всех рассмотренных моделей композита графен/ОУНТ.

Заключение к третьей главе

В третьей главе проведено исследование влияния кластеров бора B_{12} на электронную структуру композита графен/ОУНТ и поиск эффективного материала для электрода ионистора на основе двух моделей композитных тонких плёнок графен/ОУНТ:

модель I) с вертикально ориентированными закрытыми ОУНТ в отсутствии и присутствии кластеров бора;

модель II) с вертикально ориентированными открытыми ОУНТ, соединенные двумя монослоями графена в отсутствии и присутствии кластеров бора.

Эффективность материала для электрода ионистора определялась с позиции:

I) оптимальной массовой доли кластеров бора, обеспечивающий максимальную квантовую ёмкость;

II) уменьшения удельного сопротивления композита графен/ОУНТ под влиянием кластеров бора;

III) наименьшего значения энергии формирования композита графен/ОУНТ в присутствии бора.

Для модели I в ходе исследования установлено:

1) без кластеров бора композит графен/ОУНТ с хиральностью трубок (5,5), (6,6) и (9,0) характеризуется полупроводниковым типом проводимости с шириной щели 0.325 эВ с трубкой (5,5); 0.414 эВ с трубкой (6,6) и 0.372 эВ с трубкой (9,0). Ширина запрещенной зоны зависит от хиральности ОУНТ входящей в состав

композита. Удельное сопротивление композита графен/ОУНТ вдоль направления «кресло» выше, чем в направлении «зигзаг» для всех случаев хиральности трубок. Удельная квантовая ёмкость композита графен/ОУНТ с хиральностью (6,6) при нулевом смещении близка к нулю, из-за наличия запрещенной зоны. Аналогичная картина нулевой удельной квантовой ёмкости наблюдается и для композита с трубками (5,5) и (9,0);

2) модифицирование композита икосаэдрическими кластерами бора B₁₂ в значительной степени улучшило электрофизические свойства. Необходимо отметить, что после модификации композит показал существенной рост удельной квантовой ёмкости до 2.232 кФ/г при массовой доле бора 18.75%. Результат расчета плотности электронных состояний выявил отсутствие запрещенных зон, что сказывается на электропроводности положительным образом - заряд, переданный углеродному каркасу, а также возросшее число состояний вблизи энергии Ферми указывает на металлический тип проводимости, что означает уменьшение удельного сопротивления композита.

Также важным моментом является отрицательная величина энергии формирования при добавлении кластера, причем, с каждым внесенным кластером энергия формирования становится всё ниже.

Также для модели II выявлено:

1) без кластеров бора композит графен/ОУНТ с хиральностью трубок (9,9) характеризуется металлическим типом проводимости с отсутствием щели. Удельное сопротивление композита графен/ОУНТ вдоль направления «кресло» выше, чем в направлении «зигзаг» и составляет $1.619 \cdot 10^{-05}$ Ом·м. Удельная квантовая ёмкость композита графен/ОУНТ с хиральностью (9,9) достигает величины 748 Ф/г при нулевом смещении, так как композит демонстрирует отсутствие запрещенной зоны вблизи энергии Ферми.

2) с помещением в полости композита кластеров ситуация меняется в лучшую сторону. Благодаря модификации бором возросла удельная квантовая ёмкость до 1.264 кФ/г при массовой доле бора 13.5%. Стоит отметить, что это значение ниже, чем для композитов с закрытыми ОУНТ, однако величина в 1.264

кФ/г в два раза превышает ёмкость чистого композита с трубкой (9,9). Кроме того, как и в случае с закрытыми трубками кластеры бора повысили число состояний вблизи энергии Ферми, что положительно сказывается на электропроводности материала. Энергия формирования для данной модели также отрицательна и, к тому же уменьшается с ростом числа кластеров.

Помимо композитов графен/ОУНТ, выявлен эффект увеличения квантовой ёмкости и роста электропроводности у трубок (21,0) полупроводникового типа, где при достижении 17.68% массовой доли бора квантовая ёмкость повысилась в 40 раз, в сравнении с чистой трубкой. Кроме того, после проведенной модификации удельное сопротивление трубки снизилось с 237.2 мкОм·м, до 4.14 мкОм·м.

В ходе исследования выявлена причина возникновения столь высокой квантовой ёмкости композита графен/ОУНТ с бором – данные кластеры имеют максимум плотности состояний вблизи энергии Ферми и при связывании с углеродным каркасом вносят дополнительные состояния в общую картину распределения электронной плотности.

Таким образом, кластеры бора играют ключевую роль в формировании электронной плотности вблизи энергии Ферми как моделей композита I и II, так и трубок ОУНТ (21,0). В связи с этим, можно выдвинуть предположение, что модификация бором позволит улучшить электрофизические свойства большинства углеродных структур, составленных из листов и чешуек графена и ОУНТ различного вида и хиральности, и тем самым повысить эффективность существующих электродных материалов ионисторов.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработана новая методика (реализована программно) заполнения нанополостей графен/ОУНТ плёнок атомами лития/натрия и вычисления количества связанных атомов лития/натрия с атомами углеродного каркаса и кластеров. Основные преимущества перед другими подобными методиками: 1) разработанная методика осуществляет две функции, заполняет полости атомами и решает обратную задачу поиска образовавшихся ковалентных связей между атомами лития/натрия с каркасом и кластерами, заполняющими нанопласти; 2) для минимизации времени работы программы, реализующей методику, не происходит сравнение расстояний между выбранным атомом и всеми остальными атомами, а рассматриваются только ближайшие элементарные ячейки; 3) обеспечивается рэндомность расположения атомов лития/натрия.

2. Модель композита графен/ОУНТ с кремниевым наполнением. Поиск проводился по нескольким позициям: I) оптимальная массовая доля кремния (Si), обеспечивающая максимальную ёмкость электрода, II) оптимальное соотношение Li: C и Li: Si, когда меньшее количество атомов C и Si впитало большее количество Li; III) условия наиболее энергетически выгодного процесса делитирования. Для графена с расстоянием между листами 2–3 нм и шагом между ОУНТ ~ 5 нм оптимальная концентрация кремния в нанополостях композита составляла ~ 13–18 мас.%. В таких условиях достигнутая ёмкость составила ~ 1500 мАч · г⁻¹. Для такой малой массовой доли кремния количество лития, захваченного кремнием, составляло ~ 27% от лития, захваченного углеродным каркасом для модели I и ~ 45% для модели II.

3. Сопротивление композита с литием/натрием и кремнием существенно снизилось, по сравнению с чистым композитом графен/ОУНТ. Сопротивление первоначального, чистого композита составляло около 5МОм, но с добавлением кластера кремния сопротивление супер-ячейки упало до 17.2 кОм. Данный эффект объясняется переносом заряда с кластера кремния на углеродный каркас, а также сдвигом энергии Ферми в область разрешенных состояний.

4. Модель композита графен/ОУНТ с закрытыми трубками:

а) без кластеров бора композит графен/ОУНТ с хиральностью трубок (5,5), (6,6) и (9,0) характеризуется полупроводниковым типом проводимости с шириной щели 0.325 эВ с трубкой (5,5); 0.414 эВ с трубкой (6,6) и 0.372 эВ с трубкой (9,0). Ширина запрещенной зоны зависит от хиральности ОУНТ входящей в состав композита. Удельное сопротивление композита графен/ОУНТ вдоль направления «кресло» выше, чем в направлении «зигзаг» для всех случаев хиральности трубок. Удельная квантовая ёмкость композита графен/ОУНТ с хиральностью (6,6) при нулевом смещении близка к нулю, из-за наличия запрещенной зоны. Аналогичная картина нулевой удельной квантовой ёмкости наблюдается и для композита с трубками (5,5) и (9,0);

б) модифицирование композита икосаэдрическими кластерами бора B_{12} в значительной степени улучшает электрофизические свойства. Необходимо отметить, что после модификации композит показал существенной рост удельной квантовой ёмкости до 2.232 кФ/г при массовой доле бора 18.75%. Результат расчета плотности электронных состояний выявил отсутствие запрещенных зон, что сказывается на электропроводности положительным образом - заряд, переданный углеродному каркасу, а также возросшее число состояний вблизи энергии Ферми указывает на металлический тип проводимости, что уменьшило сопротивления композита до 39.9 кОм.

Также важным моментом является отрицательная величина энергии формирования при добавлении кластера, причем, с каждым внесенным кластером энергия формирования становится всё ниже.

5. Модель композита графен/ОУНТ с открытой трубкой (9,9):

а) Без кластеров бора композит графен/ОУНТ с хиральностью трубок (9,9) характеризуется металлическим типом проводимости с отсутствием щели. Удельное сопротивление композита графен/ОУНТ вдоль направления «кресло» выше, чем в направлении «зигзаг» и составляет $1.619 \cdot 10^{-05}$ Ом·м. Удельная квантовая ёмкость композита графен/ОУНТ с хиральностью (9,9) достигает

величины 748 Ф/г при нулевом смещении, так как композит демонстрирует отсутствие запрещенной зоны вблизи энергии Ферми.

б) с помещением в полости композита кластеров ситуация меняется в лучшую сторону. Благодаря модификации бором возросла удельная квантовая ёмкость до 1.264 кФ/г при массовой доле бора 13.5%. Стоит отметить, что это значение ниже, чем для композитов с закрытыми ОУНТ, однако величина в 1.264 кФ/г в два раза превышает ёмкость чистого композита с трубкой (9,9).

Помимо композитов графен/ОУНТ, выявлен эффект увеличения квантовой ёмкости и роста электропроводности у трубок (n,0) (n – кратно трем) полупроводникового типа, где при достижении 17.68% массовой доли бора квантовая ёмкость повысилась в 40 раз, в сравнении с чистой трубкой. Кроме того, после проведенной модификации удельное сопротивление трубки снизилось с 237.2 мкОм·м, до 4.14 мкОм·м.

В заключение автор выражает благодарность научному руководителю Глухой О.Е. за помощь в написании научных статей, освоении методов исследования, а также за ценные советы и указания в течение всего хода работы. Автор благодарит Слепченкова М.М. за помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы.

Список публикаций по теме диссертации

1. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Ab Initio Study of Porous Graphene–CNT Silicon Composite for Li-Ion and Na-Ion Batteries // C-Journal of Carbon Research – 2021. – Vol. 7. – P. 57.
2. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Boron-Decorated Pillared Graphene as the Basic Element for Supercapacitors: An Ab Initio Study // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 8. – P. 3496.
3. Kolosov D.A., Glukhova O.E. A New Composite Material on the Base of Carbon Nanotubes and Boron Clusters B12 as the Base for High-Performance Supercapacitor Electrodes // C-Journal of Carbon Research. – 2021. – Vol. 7. – P.26.
4. Kolosov D.A., Glukhova O.E. Theoretical Study of a New Porous 2D Silicon-Filled Composite Based on Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes for Lithium-Ion Batteries // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 17. – P. 5786.
5. Kolosov D.A., Mitrofanov V.V., Slepchenkov M.M., Glukhova O.E. Thin Graphene–Nanotube Films for Electronic and Photovoltaic Devices: DFTB Modeling // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 11. – P. 341.
6. Глухова О.Е., Колосов Д.А., Слепченков М.М. Высокое поглощение солнечного света, экстраординарное УФ-поглощение и фотоэлектрические свойства двумерных монослойных материалов на основе различных фаз борофена // Радиотехника. – 2019. – №7(10). – С. 123-130.
7. Глухова О.Е., Колосов Д.А., Слепченков М.М., Фотоэлектрические свойства двумерных материалов на основе различных фаз борофена // Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции молодых ученых «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика». – 2019. – С. 119-120.
8. Glukhova O.E., Kolosov D.A., Slepchenkov M.M., Shmygin D.S. Vertical heterostructures based monolayers of dielectric and semiconductor graphene-like 2D materials: Atomic structure, energy stability and electronic properties // Proceedings of SPIE. — 2019. — Vol. 11458 — P. 114580Z.

9. Глухова О.Е., Слепченков М.М., Колосов Д.А., Атомное и электронное строение вертикальных гетероструктур на основе монослоев 2D материалов // Тезисы докладов XV Всероссийской конференции молодых ученых «Нанoeлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». – 2020. – С. 253-254.

Список литературы

1. Geim A. K., Novoselov K. S., The rise of graphene // Nature materials. — 2007. — Vol. 6. — P. 183-191.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. — 1991. — Vol. 354. — P. 56–58.
3. Gulyaev Yu. V. , Chernozatonskii L. A., Kosakovskaja Z. Ja., Sinitsyn N. I., Torgashov G. V., Zakharchenko Yu. F. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 1995. — Vol. 13. — P. 435–436.
4. Елецкий А. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172, № 4. — С. 401—438.
5. Park J.-H., Son G.-H., Moon J.-S., Han J.-H., Berdinsky A.S., etc. Screen printed carbon nanotube field emitter array for lighting source application // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2005. — Vol. 23. — P. 749–752.
6. Suzuki K., Matsumoto H., Minagawa M., Tanioka A., Hayashi Y., Fukuzono K., and Amaratunga G. A. J. Carbon nanotubes on carbon fabrics for flexible field emitter arrays // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 93, 053107. — P. 1–3.
7. Yilmazoglu O., Popp A., Pavlidis D., and Schneider J. J. Flexible field emitter arrays with adjustable carbon nanotube distances and bundle generation arrays // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2010. — Vol. 28. — P. 268–272.
8. Li C., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W. et al. High emission current density, vertically aligned carbon nanotube mesh, field emitter array // Applied Physics Letters. — 2010. — Vol. 97, 113107. — P. 1–3.
9. Sato H., Takegawa H., Yamaji H., Miyake H., Hiramatsu K., Saito Y. Fabrication of carbon nanotube array and its field emission property // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2004. — Vol. 22. — P. 1335–1337.

10. Heerema S. J., Dekker C. Graphene nanodevices for DNA sequencing // *Nature Nanotechnology*. — 2016. — Vol. 11. — P. 127–136.
11. Pour M. M., Lashkov A., Radocea A., et al. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing // *Nature Communications*. — 2016. — Vol. 8. — P. 820-1–820-9.
12. Choi J. H., Lee J., Byeon M., Hong T. E., Park H., Lee, C. Y. Graphene-Based Gas Sensors with High Sensitivity and Minimal Sensor-to-Sensor Variation // *ACS Applied Nano Materials*. — 2020. — Vol. 3. — P. 2257-2265.
13. Liao L., Bai J., Lin Y.-C., Qu Y., Huang Y., Duan X. High-Performance Top-Gated Graphene-Nanoribbon Transistors Using Zirconium Oxide Nanowires as High-Dielectric-Constant Gate Dielectrics // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22. — P. 1941–1945.
14. Velasco A., Ryu Y. K., Bosca A., et al. Recent trends in graphene supercapacitors: from large area to microsupercapacitors // *Sustainable Energy Fuels*. — 2021. — Vol. 5. — P. 1235-1254.
15. Gu M., He Y., Zheng J., Wang, C. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges // *Nano Energ.* — 2015. — Vol. 17. — P. 366–383.
16. Zhang L.; Zhang L.; Xie Z.; Yang J. Cu&Si Core–Shell Nanowire Thin Film as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries // *Appl. Sci.* — 2021. — Vol. 11. — P. 4521.
17. Wang A., Kadam S., Li, H. et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries // *npj Comput Mater.* — 2018. — Vol. 4. — P. 181.
18. Nie M., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Vol. 117. — P. 13403–13412.
19. Huang Z.-D., Zhang K., Zhang et al. (2016). Binder-free graphene/carbon nanotube/silicon hybrid grid as freestanding anode for high capacity lithium ion

- batteries // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2016. — Vol. 84. — P. 386–392.
20. Labunov V. A., Shulitski B. G., Prudnikava A. L., et al. Composite nanostructure of vertically aligned carbon nanotube array and planar graphite layer obtained by the injection CVD method // *Semiconductor Physics. — Quantum Electronics & Optoelectronics*. — 2010. — Vol. 13, no. 2. — P. 137-141.
21. Kondo D., Sato S., Awano Y. Self-organization of Novel Carbon Composite Structure: Graphene Multi-Layers Combined Perpendicularly with Aligned Carbon Nanotubes // *Applied Physics Express*. — 2011. — Vol. 1, 074003.
22. Das S., Seelaboyina R., Verma V., Lahiri I., Hwang J. Y., Banerjee R., Choi W. Synthesis and characterization of self-organized multilayered graphene–carbon nanotube hybrid films // *Journal of Material Chemistry* — 2011. — Vol. 21, 7289.
23. Wesołowski R. P., Terzyk A. P. Dynamics of effusive and diffusive gas separation pillared graphene // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18. —P. 17018-17023.
24. Loh G. C., Teo E. H. T., Tay B. K. Interpillar phononics in pillared-graphene hybrid nanostructures // *Journal of Applied Physics*. —2011. — Vol. 110, 083502.
25. Loh G. C., Teo E. H. T., Tay B. K. Tuning the Kapitza resistance in pillared-graphene nanostructures // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 111, 013515.
26. Yang Y., Kim N. D., Varshney V., Sihn S., Li Y., Roy A. K., Tour J. M., Lou J. In situ mechanical investigation of carbon nanotube–graphene junction in three-dimensional carbon nanostructures // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — P. 2916-2924.
27. Barako M.T., Roy-Panzer S., English T.S., Kodama T., Asheghi M., Kenny T.W., Goodson K.E. Thermal Conduction in Vertically Aligned Copper Nanowire Arrays and Composites // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2015. — Vol. 7. — P. 19251-19259.

28. Greengard L. Fast Algorithms for Classical Physics // *Science*. — 1994. — Vol. 265. — P. 909–914.
29. Hockney R.W., Eastwood J.W. (1988). *Computer Simulation Using Particles* (1st ed.). CRC Press.
30. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Physical Review Letters*. — 1985. — Vol. 55. — P. 2471–2474.
31. Goringe C. M., Bowler D. R., & Hernández, E. Tight-binding modelling of materials // *Reports on Progress in Physics*. — 1997. — Vol. 60. — P. 1447–1512.
32. Ordejón P. Order-N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics // *Computational Materials Science*. — 1998. — Vol. 12. — P. 157–191.
33. Ordejón P., Drabold D. A., Grumbach M. P., Martin R. M. (1993). Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48. — P. 14646–14649.
34. Sankey O. F., Niklewski D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems // *Physical Review B*. — 1989. — Vol. 40. — P. 3979–3995.
35. 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*. — 1992. — Vol. 64. — P. 1045–1097.
36. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21. — P. 395502.
37. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 54. — P. 11169–11186.

38. Romero A. H., Allan D. C., Amadon B., et al. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities // *J. Chem. Phys.* — 2020. — Vol. 152. — P. 124102.
39. Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2002. — Vol. 14. — P. 2745–2779.
40. URL: <http://www.bsc.es/education/training/other-training/siesta-school-the-european-centre-excellence-max> (дата обращения: 11.03.2021).
41. Hohenberg P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review.* — 1964. — Vol.136. — P. B864–B871.
42. A. L. Fetter, J. D. Walecka J. D. (2012) *Quantum theory of many-particle systems.* – Courier Corporation.
43. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике, М.: «Мир», 1969.
44. Wigner E. P. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals // *Trans. Faraday. Soc.* — 1938. — Vol.34. — P. 678.
45. Ceperley D. M. Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions // *Physical Review.* — 1978. — Vol. B18. — P. 3126.
46. Cottenier S. *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction/* Instituut voor Kernfysica, K. U. Leuven. Belgium, 2002.
47. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Comp. Phys. Commun.* — 1999. — Vol. 119. — P. 67.
48. Perdew, J. P., Chevary J. A., Vosko S. H. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Physical Review B.* — 1992. — V.46. — P. 6671–6687. d
49. Perdew J. P., Kieron B., Matthias E. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters.* — 1997. — V.78. — P. 1396.

50. Marzari N., Vanderbilt D., De Vita A., Payne M.C. Thermal Contraction and Disordering of the Al (110) Surface // *Physical Review Letters*. — 1999. — V. 82. — P. 3296.
51. Phillips J.C. Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential // *Physical Review*. — 1958. — Vol. 112. — P. 685–695.
52. Phillips J.C., Kleinman L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules // *Physical Review*. — 1959. — Vol. 116. — P. 287–294.
53. Troullier, N., Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43. — P. 1993–2006.
54. Kleinman, L., Bylander, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials // *Physical Review Letters*. — 1982. — Vol. 48. — P. 1425–1428.
55. Blöchl, P. E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations // *Physical Review B*. — 1982. — Vol. 41. — P. 5414–5416.
56. Vanderbilt, D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 32. — P. 8412–8415.
57. Датта С. Квантовый транспорт. От атома к транзистору. — Журнал “Регулярная и хаотическая динамика”, 2009. — 532 с.
58. Hestenes M. R., Stiefel, E. Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1952. — Vol. 49. — P. 409.
59. Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration // *Chemical Physics Letters*. — 1980. — Vol. 73. — P. 393-398.
60. Hestenes M. R., Stiefel E. Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. — 1952. — Vol. 49, no. 6. — P. 409-436.
61. Johnson, D. D. Modified Broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations // *Physical Review B*. —1988. — Vol. 38. — P. 12807.
62. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Physical Review Letters*. —1985. — Vol.55. — P. 2471—2474.

63. Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W. A. (2001). ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2001. — Vol.105. — P. 9396–9409.
64. R. Landauer. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction // *IBM Journal of Research and Development*. — 1957. — Vol.1. — P. 233 – 231.
65. Büttiker, M., Imry, Y., Landauer, R., & Pinhas, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings // *Physical Review B*. — 1985. — Vol.31. — P. 6207–6215.
66. Buttiker M. Capacitance, charge fluctuations and dephasing in Coulomb coupled conductors. In *Interacting Electrons in Nanostructures*, ed Scholler H., Haug R // *Lecture Notes in Physics*. — 2001. — Vol. 579. — P. 149.
67. Келдыш Л. В. Диаграммная техника для неравновесных процессов // *ЖЭТФ* — 1985. — т. 47. — с. 1515.
68. Datta S. Electrical resistance: an atomistic view // *Nanotechnology*. — 2004. — Vol. 15. — P. 433.
69. Bonet E., Deshmukh M.M., Ralph D.C. Solving rate equations for electron tunneling via discrete quantum states // *Physical Review B*. — 2002. — Vol.65. — P. 045317.
70. Datta S. Nanoscale Device Simulation: The Green's Function Formalism // *Superlattices and Microstructures*. — 2000. — Vol.28. — P. 253.
71. Matsumoto T., Saito S. Geometric and Electronic Structure of New Carbon-Network Materials: Nanotube Array on Graphite Sheet // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2002. — Vol. 71, no. 11. — P. 2765–2770.
72. Chen J., Walther J.H., Koumoutsakos P. Covalently Bonded Graphene-Carbon Nanotube Hybrid for High-Performance Thermal Interfaces // *Advanced Functional Materials*. — 2015. — Vol. 25. — P. 7539-7545.
73. Varshney V., Patnaik S.S., Roy A.K., Froudakis G., Farmer B. Modeling of Thermal Transport in Pillared-Graphene Architectures // *ACS NANO*. — 2010. — Vol. 4. — P. 1153–1161.

74. Shi J., Dong Y., Fisher T.S., Ruan X. Thermal transport across carbon nanotube-graphene covalent and van der Waals junctions // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — Vol. 118. — P. 044302.
75. Wang C.H., Fang T.H., Sun W.L. Mechanical properties of pillared-graphene nanostructures using molecular dynamics simulations // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2014. — Vol. 47. — P. 405302.
76. Sihn S., Varshney V., Roy A.K., Farmer B.L. Prediction of 3D elastic moduli and Poisson's ratios of pillared graphene nanostructures // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — P. 603–611.
77. Wang Y.C., Zhu Y.B., Wang F.C., Liu X.Y., Wu, H.A. Super-elasticity and deformation mechanism of three-dimensional pillared graphene network structures // *Carbon*. — 2017. — Vol. 118. — P. 588–596
78. Novaes F.D., Rurali R., Ordejon P. Electronic Transport between Graphene Layers Covalently Connected by Carbon Nanotubes // *ACS NANO*. — 2010. — Vol. 4. — P. 7596–7602.
79. Glukhova O.E., Shmygin D.S., The electrical conductivity of CNT/graphene composites: a new method for accelerating transmission function calculations // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. — 2018. — Vol. 9. — P. 1254–1262.
80. Lin X., Liu P., Wei Y., Li Q., Wang J., Wu Y., Feng C., Zhang L., Fan S., Jiang K. Development of an ultra-thin film comprised of a graphene membrane and carbon nanotube vein support // *Nature Communications*. — 2013 — Vol. 4 — P. 2920.
81. Dang V.T., Nguyen D.D., Cao T.T., Le P.H., Tran D.L., Phan N.M., Nguyen V.C. Recent trends in preparation and application of carbon nanotube–graphene hybrid thin films // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. — 2016. — Vol. 7. — P. 033002.
82. Ping L., Hou P.X., Liu C., Li J., Zhao Y., Zhang F., Ma C., Tai K., Cong H., Cheng H.M. Surface-restrained growth of vertically aligned carbon nanotube arrays with excellent thermal transport performance // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — P. 8213–8219.

83. Zhao M.Q., Liu X.F., Zhang Q., Tian G.L., Huang J.Q., Zhu W., Wei F. Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: one-step catalytic growth and applications for highrate Li-S batteries // *ACS Nano*. — 2012. — Vol. 6. — P. 10759–69.
84. Zhou C., Senegor R., Baron Z., Chen Y., Raju S., Vyas A.A., Chan M., Chai Y., Yang C.Y. Synthesis and interface characterization of CNTs on graphene // *Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28. — P. 054007.
85. Wang W., Ozkan M., Ozkan C. S. Ultrafast high energy supercapacitors based on pillared graphene nanostructures // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2016. — Vol. 4. — P. 3356–3361.
86. Lin J., Zhong J., Bao D., Reiber-Kyle J., & Wang, W. Supercapacitors Based on Pillared Graphene Nanostructures // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 12. — P. 1770–1775.
87. Wang W., Ruiz I., Ozkan M., Ozkan C. S. Pillared graphene and silicon nanocomposite architecture for anodes of lithium ion batteries // *Proceedings of SPIE*. — 2014. — Vol. 9168 — P. 91680M.
88. Zeinalipour-Yazdi C. D., Loizidou E. Z. Study of the cap structure of (3,3), (4,4) and (5,5)-SWCNTs: Application of the sphere-in-contact model // *Carbon* — 2017. — Vol. 115. — P. 819–827.
89. Zhang, S., Kang, L., Wang, X., Tong, L., Yang, L., Wang, Z., Qi, K., Deng, S., Li, Q., Bai, X., et al. Arrays of horizontal carbon nanotubes of controlled chirality grown using designed catalysts // *Nature*. — 2017. — Vol. 543. — P. 234–238.
90. Sun W., Rui X., Zhang D., Jiang Y., Sun Z., Liu H., Dou S. Bismuth sulfide: A high-capacity anode for sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2016. — Vol. 309. — P. 135–140.
91. He Q., Gu S., Wu T., Zhang S., Ao X., Yang J., Wen Z. Self-supported mesoporous FeCo_2O_4 nanosheets as high capacity anode material for sodium-ion battery // *Chemical Engineering Journal*. — 2017. — Vol. 330. — P. 764–773.
92. Ye L., Liao M., Zhao T., Sun H., Zhao Y., Sun X., Wang B., Peng, H. Sodiophilic interphase mediated, dendrite-free anode with ultrahigh specific capacity for

- sodium-metal batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2019. — Vol. 58. — P. 17054-1706
93. Asenbauer J., Eisenmann T., Kuenzel M., Kazzazi A., Chen Z., Bresser D. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites // *Sustainable Energy Fuels*. — 2020. — Vol. 4. — P. 5387–5416.
94. Faisal S.N., Subramaniyam C. M., Islam M. M., Chowdhury A. I., Dou S.X., Roy A.K., Harris A.T., Minett A.I. 3D copper-confined N-Doped graphene/carbon nanotubes network as high-performing lithium-ion battery anode // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 850. — P. 156701.
95. Wang G., Xu B., Shi J., Wu M., Su H. Ouyang, C. New insights into Li diffusion in Li-Si alloys for Si anode materials: Role of Si microstructure // *Nanoscale* — 2019. — Vol. 11. — P. 14042–14049.
96. Tao J., Lu L., Wu B., Fan X., Yang Y., Li J., Lin Y., Li Y., Huang Z., Lu J. Dramatic improvement enabled by incorporating thermal conductive TiN into Si-based anodes for lithium ion batteries // *Energy Storage Mater.* — 2019. — Vol. 29. — P. 367–376.
97. Hosoya K., Kamidaira T., Tsuda T., Imanishi A., Haruta M., Doi T., Inaba M., Kuwabata S. Lithium-Ion Battery Performance Enhanced by Combination of Si Thin Flake Anode and Binary Ionic Liquid System // *Advanced Materials*. — 2020. — Vol. 1. — P. 625–631.
98. Tong L., Wang P., Fang W. et al. Interface engineering of silicon/carbon thin film anode for high-rate lithium-ion batteries. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* — 2020. — Vol. 12. — P. 29242–29252.
99. Hapuarachchi S.N.S., Wasalathilake K., Siriwardena D.P., et al. Interfacial Engineering with Liquid Metal for Si-based Hybrid Electrodes in Lithium Ion Batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* — 2020. — Vol. 3. — P. 5147–5152.
100. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Katin K.P., Maslov M.M. Computer Test of a Modified Silicene/Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries // *ACS Omega*. — 2020. — Vol. 5. — P. 13207–13218.

101. Yin Y., Arca E., Wang L., et al. Non-Passivated Silicon Anode Surface // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2020. — Vol. 12. — P. 26593–26600.
102. Dimov N., Fukuda K., Umeno T., Kugino S., Yoshio M. Characterization of carbon-coated silicon // Power Sour.— 2003. — Vol. 114. — P. 88–95.
103. Yeo B.C., Jung H., Lee H.W., et al. Atomistic Simulation Protocol for Improved Design of Si–O–C Hybrid Nanostructures as Li-Ion Battery Anodes: ReaxFF Reactive Force Field // J. Phys. Chem. C. — 2017. — Vol. 121. — P. 23268–23275.
104. Zhou S., Liu X., Wang D. Si/TiSi₂ Heteronanostructures as High-capacity Anode Material for Li Ion Batteries // Nano Lett. — 2010. — Vol. 10. — P. 860–863.
105. Zheng Y., Kong X., Usman I., et al. Rational design of Pea-pod structure of SiO_x/C in carbon nanofibers as high-performance anode for lithium ion batteries // Inorg. Chem. Front. — 2020. — Vol. 7. — P. 1762–1769.
106. Ma D., Cao Z., Hu A. Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review // Nano-Micro Lett. — 2014. — Vol. 6. — P. 347–358.
107. Xie C., Xu Q., Sari H.M.K., Li X. Elastic buffer structured Si/C microsphere anodes via polymerization-induced colloid aggregation // Chem. Commun. — 2020. — Vol. 56. — P. 6770–6773.
108. Zhang W., Fang S., Wang N., et al. A compact silicon–carbon composite with an embedded structure for high cycling coulombic efficiency anode materials in lithium-ion batteries // Inorg. Chem. Front. — 2020. — Vol. 7. — P. 2487–2496.
109. Kim S., Yoo H., Kim H. Chemically anchored two-dimensional-SiO_x/zero-dimensional-MoO₂ nanocomposites for high-capacity lithium storage materials // RSC Adv. — 2020. — Vol. 10. — P. 21375–21381.
110. Zhang Y., Hu G., Yu Q., et al. Polydopamine Sacrificial Layer Mediated SiO_x/C@C Yolk@Shell Structure for Durable Lithium Storage // Mater. Chem. Front. — 2020. — Vol. 4. — P. 1656–1663.

111. Su W., Wan R., Liang Y., Zuo Y., Tang Y. A Novel 3D Porous Pseudographite/Si/Ni Composite Anode Materials Fabricated by a Facile method // Dalton Trans. — 2020. — Vol. 49. — P. 7166–7173.
112. Xie F., X Z., Guo, Z., Titirici, M.-M. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond // Progress in Energy. — 2020. — Vol. 2. — P. 042002.
113. Li Y., Song J., Yang J. A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2014. — Vol. 37. — P. 627–633.
114. Berland K., Hyldgaard P. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional // Physical Review B. — 2014. — Vol. 89. — P. 035412.
115. Wan W., Wang H. Study on the First-Principles Calculations of Graphite Intercalated by Alkali Metal (Li, Na, K) // Int. J. Electrochem. Sci. — 2015. — Vol. 10. — P. 3177–3184.
116. Moriwake H., Kuwabara A., Fisher C. A. J., Ikuhara, Y. (2017). Why is sodium-intercalated graphite unstable? // RSC Advances. — 2017. — Vol. 7. — P. 36550–36554.
117. Nobuhara K., Nakayama H., Nose M., Nakanishi S., Iba H. (2013). First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds // Journal of Power Sources. — 2013. — Vol. 243. — P. 585–587.
118. Mahtout S., Belkhir M. A. Structural, magnetic and electronic properties of Fe encapsulated by silicon clusters // Physics Letters A.— 2006. — Vol. 360. — P. 384–389.
119. Mahtout S. Effect of Iron Atoms on the Properties of Silicon Cage Clusters // Acta Physica Polonica A. — 2013. — Vol. 124. — P. 688–694.
120. Xiao J., Xu W., Wang D., Choi D., Wang W., Li X., Graff G.L., Liu J., Zhang J.-G. Stabilization of Silicon Anode for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc.— 2010. — Vol. 157. — P. A1047.

121. Yang G., Fan X., Liang Z., Xu Q., Zheng W. Density functional theory study of Li binding to graphene // *RSC Adv.*— 2016. — Vol. 6. — P. 26540–26545.
122. Liu Y., Yukawa H., Morinaga M. First-principles study on lithium absorption in carbon nanotubes // *Comput. Mater. Sci.*— 2004. — Vol. 30. — P. 50–56.
123. Poonam Sharma K., Arora A., Tripathi S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices // *J. Energy Storage.* — 2019. — Vol. 21. — P. 801–825.
124. Chen, G.Z. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores // *Int. Mater. Rev.* — 2016. — Vol. 62. — P. 173–202.
125. Luryi S. Quantum capacitance devices // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 52. — P. 501–503.
126. Shunaev V.V., Ushakov A.V., Glukhova O.E. Increase of gamma-Fe₂O₃/CNT composite quantum capacitance by structural design for performance optimization of electrode materials. *Int. J. Quantum Chem.*— 2020. — Vol. 120. — P. e26165.
127. Hirunsit P., Liangruksa M., Khanchaitit P. Electronic structures and quantum capacitance of monolayer and multilayer graphenes influenced by Al, B, N and P doping, and monovacancy: Theoretical study. *Carbon.* — 2016. — Vol. 108. — P. 7–20.
128. Mousavi-Khoshdel S.M., Jahanbakhsh-bonab P., Targholi E. Structural, electronic properties, and quantum capacitance of B, N and P-doped armchair carbon nanotubes // *Phys. Lett. A.* — 2016. — Vol. 380. — P. 3378–3383.
129. Chen L., Li X., Ma C., Wang M., Zhou, J. Interaction and quantum capacitance of nitrogen/sulfur co-doped graphene: A theoretical calculation. *J. Phys. Chem. C.* — 2017. — Vol. 121. — P. 18344–18350.
130. Sun P., Wang R., Wang Q., Wang H., Wang X. Uniform MoS₂ Nanolayer with Sulfur Vacancy on Carbon Nanotube Networks as Binder-free Electrodes for Asymmetrical supercapacitor. *Appl. Surf. Sci.*— 2019. — Vol. 475. — P. 793–802.

131. Miao J., Dong X., Xu Y., Zhai Z., Zhang L., Ren B., Liu Z. Preparation and electrochemical performance of 1,4-naphthaquinonemodified carbon nanotubes as a supercapacitor material. *Org. Electron.* — 2019. — Vol. 73. — P. 304–310.
132. Wang X., Wu D., Song X., Du W., Zhao X., Zhang D. Review on Carbon/Polyaniline Hybrids: Design and Synthesis for Supercapacitor // *Molecules* — 2019. — Vol. 24. — P. 2263.
133. Jain R., Wadekar P.H., Khose R.V., Pethsangave D.A., Some S. MnO₂@Polyaniline-CNT-boron-doped graphene as a freestanding binder-free electrode material for supercapacitor // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* — 2020. — Vol. 31. — P. 8385–8393.
134. Hao H., Xiaogang S., Wei C., Jie W., Xu L., Yapan H., Chengcheng W.; Guodong, L. Electrochemical properties of supercapacitors using boron nitrogen double doped carbon nanotubes as conductive additive // *Nano* 2019, 14, 1950080. — 2019. — Vol. 14. — P. 1950080.
135. Maity C.K., Sahoo S., Verma K., Behera A.K., Nayak G.C. Facile functionalization of boron nitride (BN) for the development of high-performance asymmetric supercapacitors // *New J. Chem.* — 2020. — Vol. 44. — P. 8106–8119.
136. Jung D., Muni M., Marin G., Ramachandran R., El-Kady M.F., Balandin T., Kaner R.B., Spokoyny A.M. Enhancing cycling stability of tungsten oxide supercapacitor electrodes via a boron cluster-based molecular cross-linking approach. *J. Mater. Chem. A.* — 2020. — Vol. 8. — P. 18015–18023.
137. Banda H., Périé S., Daffos B., et al. Sparsely Pillared Graphene Materials for High Performance Supercapacitors: Improving Ion Transport and Storage Capacity // *ACS Nano.* — 2019. — Vol. 13. — P. 1443–1453.
138. Wang W., Ozkan M., Ozkan C.S. Ultrafast high energy supercapacitors based on pillared graphene nanostructures. *J. Mater. Chem. A.* — 2016. — Vol. 4. — P. 3356–3361.
139. Ghosh K., Yue C.Y., Sk M.M., Jena R.K. Development of 3D Urchin-Shaped Coaxial Manganese Dioxide@Polyaniline (MnO₂@PANI) Composite

- and Self-Assembled 3D Pillared Graphene Foam for Asymmetric All-Solid-State Flexible Supercapacitor Application // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. — 2017. — Vol. 9. — P. 15350–15363.
140. Jiang L., Sheng L., Long C., Wei T., Fan Z. Functional Pillared Graphene Frameworks for Ultrahigh Volumetric Performance Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* — 2015. — Vol. 5. — P. 1500771.
141. Jain R., Wadekar P.H., Khose R.V., Pethsangave D.A., Some S. MnO₂@Polyaniline-CNT-boron-doped graphene as a freestanding binder-free electrode material for supercapacitor // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* — 2020. — Vol. 31. — P. 8385–8393.
142. Hao H., Xiaogang S., Wei C., Jie W., Xu L., Yapan H., Chengcheng, W.; Guodong, L. Electrochemical properties of supercapacitors using boron nitrogen double doped carbon nanotubes as conductive additive // *Nano*. — 2019. — Vol. 14. — P. 950080.
143. Maity C.K., Sahoo S., Verma K., Behera A.K., Nayak G.C. Facile functionalization of boron nitride (BN) for the development of high-performance asymmetric supercapacitors // *New J. Chem.* — 2020. — Vol. 44. — P. 8106–8119.
144. Jung D., Muni M., Marin G., Ramachandran R., El-Kady M.F., Balandin T., Kaner R.B., Spokoyny A.M. Enhancing cycling stability of tungsten oxide supercapacitor electrodes via a boron cluster-based molecular cross-linking approach. *J. Mater. Chem. A*. — 2020. — Vol. 8. — P. 18015–18023.
145. Xu Q., Yang G., Fan X., Zheng, W. (2019). Improving the Quantum Capacitance of Graphene-Based Supercapacitors by the Doping and Co-Doping: First-Principles Calculations // *ACS Omega*. — 2019. — Vol. 4. — P. 13209–13217.
146. Campbell P. G., Merrill M. D., Wood B. C., Montalvo E., Worsley M. A., Baumann T. F., Biener, J. (2014). Battery/supercapacitor hybrid via non-covalent functionalization of graphene macro-assemblies // *J. Mater. Chem. A*. — 2014. — Vol. 2. — P. 17764–17770.