

PACS numbers: 61.48.-c, 71.15.Mb, 71.20.Tx, 73.61.Wp, 79.60.Jv, 81.05.U-, 81.07.Pr

## Електронні властивості гібридного композиту наноцелюлоза– графеноподібний-ZnO із першопринципних обчислень

А. В. Здещиц, Р. М. Балабай

ДВНЗ «Криворізький державний педагогічний університет»,  
просп. Гагаріна, 54,  
50086 Кривий Ріг, Україна

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів з використанням авторського програмного комплексу одержано розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентної зони, забороненої зони, заряди атомів для композиту на основі целюлози при механічних впливах. Виявлено, що зміна ширини забороненої зони композитів CNC/*g*-ZnO при механічному стисканні має тенденцію до зменшення. Зафіксовано значне перенесення заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Within the framework of the methods of the electron density functional and the *ab initio* pseudopotential, the spatial distributions of the valence electrons' density, the electron density of states, the band gap, the valence band, the charge for the cellulose-based model composite structures under mechanical influences are calculated using the author program complex. As determined, a change in the band gap of CNC/*g*-ZnO composites under mechanical compression tends to decrease. A significant charge transfer within the composite is recorded; it leads to the initiation of spatial charge regions of different signs.

Методами функционала электронной плотности и псевдопотенциала из первых принципов с использованием авторского программного комплекса получены распределения плотности валентных электронов, плотности электронных состояний, ширины валентной зоны, запрещённой зоны, заряды атомов для композита на основе целлюлозы при механических воздействиях. Выведено, что изменение ширины запрещённой зоны композитов CNC/*g*-ZnO при механическом сжатии имеет тенденцию к уменьшению. Зафиксирован значительный перенос заряда в пределах композита, что приводит к возникновению областей пространственного заряда различных знаков.

**Ключові слова:** метода функціоналу електронної густини, метода псевдопотенціалу, гібридні композити, нанокристалічна целюлоза, графеноподібний ZnO, електронні властивості.

**Key words:** electron density functional method, *ab initio* pseudopotential, hybrid composites, nanocrystalline cellulose, graphene-like ZnO, electronic properties.

**Ключевые слова:** метод функционала электронной плотности, метод псевдопотенциала, гибридные композиты, нанокристаллическая целлюлоза, графеноподобный ZnO, электронные свойства.

(Отримано 10 квітня 2019 р.)

## 1. ВСТУП

Сучасна електроніка, зазвичай, виготовляється з матеріалів, що не піддаються біологічному розкладанню, а іноді потенційно токсичних. До того ж, виготовлення електронних пристроїв на сьогоднішній день включає процеси, де потрібен високий вакуум, висока температура, тобто дорогі операції [1]. Разом з тим термін служби електроніки стає дедалі коротшим і наближається до декількох місяців. Це створює не тільки технологічні, але й зростаючі екологічні проблеми [2].

Гібридні наноструктури поєднують матеріали з різноманітними властивостями у шаруватих гетероструктурах [3], які лежать в основі сучасної електроніки та можуть привести до нових функціональних властивостей. У традиційних гетероструктурах узгодження ґратниць та інші міркування обмежують матеріали, які можуть бути об'єднані, та якість інтерфейсів, які можуть бути досягнуті. Це обмеження можна обійти за допомогою використання гібридних композитів, які мають слабкі взаємодії між складовими композиту. Ця слабкість уможливорює в принципі укладати в композити широкий діапазон матеріалів разом. Сильні ковалентні зв'язки забезпечують стабільність в межах складових композиту, тоді як слабкі Ван дер Ваальсові сили тримають стек композиту разом. Ці гетерокомпозити можуть демонструвати унікальні фізичні властивості, що дає можливість будувати нові електронні пристрої. На сьогодні велика увага приділяється органічно-неорганічним гібридним композитам, оскільки вони володіють вигідними характеристиками як органічних, так і неорганічних матеріалів [4].

Більшість виготовлених гнучких електронних схем використовують в якості основи нафтохімічні полімери, такі як полієфіримід, поліімід, поліетилентерефталат і простий полієфірефіркетон. Очікується, що до 2020 року світовий ринок гнучкої електроніки

досягне \$13,23 млрд., що свідчить про те величезне значення, яке надають розробники електроніки гнучкому матеріалу [5]. Однак, ці синтетичні матеріали виснажуються, але, головне, вони представляють серйозну екологічну проблему через їхню небіорозчинність і проблеми, пов'язані з їхньою рециркуляцією. У зв'язку з цим, перспективним напрямом є використання целюлози в якості підкладинки та функціонального елемента електроніки. Половина біомаси, виробленої фотосинтезувальними організмами, такими як рослини, водорості та деякі бактерії, складається з целюлози, яка є найпоширенішою молекулою на планеті. Це поновлюваний, портативний і гнучкий матеріал [6]. У публікаціях [5–9] наводять деякі властивості п'єзорезистивного тензочувливого вимірювача та сенсорної структури на основі наноцелюлози–графена.

Оксид цинку (ZnO), що належить до  $A^{II}B^{VI}$ -напівпровідникового класу матеріалів, має стабільну структуру вюрциту в стандартних умовах, є ключовим технологічним матеріалом і може бути використаним як складова гетерокомпозиту. Тонкі плівки ZnO, що мають товщину менше 18 шарів, за розрахунками авторів [10], перетворюються з фази вюрциту в графітоподібну фазу. Однак, експериментально [11] спостерігали, що перетворення в графеноподібний оксид цинку ( $g$ -ZnO) відбувається, коли плівка ZnO мала лише три або чотири атомарні шари. Як розрахунки, так і експерименти вказують, що  $g$ -ZnO є хемічно стабільним. Аніони O і катіони Zn утворюють тригонально-пласку координацію замість об'ємної тетраедричної конфігурації в структурі вюрцитів і мають пласку гексагональну комірку ( $P63mc$ ) з параметром ґратниці  $a = 3,303 \text{ \AA}$ , з довжиною зв'язку між атомами Zn та O, рівною  $1,92 \text{ \AA}$  [10–12].

Інформації щодо електронних властивостей композитних структур із включенням целюлози та ZnO в повній мірі немає. Тому для її розширення нами були проведені теоретичні дослідження композиту, що складається з графеноподібного оксиду цинку та волокон нанокристалічної целюлози. За допомогою авторського програмного коду [13] були обчислені методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів просторові розподіли густини валентних електронів, ширини забороненої зони та величини заряду на йонних остовах атомів композиту при його механічному стисканні.

## 2. МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ

Основні стани електронно-ядерної системи виявлялися за допомогою самоузгодженого розв'язання рівнянь Кона–Шема. Електронні змінні визначалися при фіксованих атомових остовах. Слі-

дуючи за Коном–Шемом [14], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

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

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

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

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона–Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3)$$

При розв’язуванні цих рівнянь використовувався формалізм псевдопотенціалу, згідно з яким тверде тіло розглядається як сукупність валентних електронів і йонних остовів.

У наближенні псевдопотенціалу оператор псевдопотенціалу  $V_{PS}$ , який описує взаємодію валентних електронів з остовом, малий, а відповідна псевдохвильова функція гладка. Псевдопотенціал має правильно представляти далекосяжну природу остова та давати змогу одержати рішення у вигляді псевдохвильових функцій, які співпадають з повною хвильовою функцією за межами радіуса йонного остова  $r_c$ . Крім того, бажано, щоб псевдопотенціал був переносним; це означає, що один і той же псевдопотенціал може бути використаний при розрахунках в різних хемічних оточеннях і давати результати обчислення з порівнянною точністю. Так, Бечелет, Хеменн і Шльотер запропонували аналітичний, придатний до вищезначених умов псевдопотенціал [15]. Цей псевдопотенціал із перших принципів використовувався нами.

Повний кристалічний потенціал будується як сума йонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов’язані з йонами остовів (ядра + остовні електрони), розташованими на позиціях  $R_S$ , які періодично повторюються для кристалів:

$$V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{PS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{p}} \sum_S \hat{V}_S^{PS}(\mathbf{r} - \mathbf{p} - \mathbf{R}_S). \quad (4)$$

Для неперіодичних систем, таких як тонка плівка або композит, проблема відсутності періодичності обходиться методом суперґратниці, в межах якої композит, наприклад, періодично повторюється, але віддаль між кожним композитом та його періодичними повтореннями настільки велика, що їхня взаємодія є нехтовно малою. Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) ґратниці створює періодичний потенціал і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину (мається на увазі Блохова теорема). Потенціал Кона–Шема періодичної системи проявляє ту саму періодичність, що й ґратниця, а орбіталі Кона–Шема можуть бути записані в Блоховій формі:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}), \quad (5)$$

де  $\mathbf{k}$  є вектором із першої Бріллюєнової зони. Індекс  $i$  перебігає усі можливі електронні стани. Функція  $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  має періодичність просторової ґратниці та може бути розвиненою в ряд за плоскими хвилями. Це обґрунтовує використання плоских хвиль як базовий набір, обраний нами, для розвинення періодичної частини орбіталей. Оскільки плоскі хвилі утворюють повний та ортонормований набір функцій, використання їх для розвинення одночастинкових орбіталей має вигляд:

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0} \sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}), \quad (6)$$

де  $\mathbf{G}$  є вектор оберненої ґратниці,  $\Omega$  — об'єм елементарних комірок, котрі заповнюють кристал або штучну суперґратницю у випадку неперіодичних об'єктів.

Рівняння (3) після Фур'є-перетвору має такий вигляд у оберненому просторі:

$$\sum_{\mathbf{G}} \left[ \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = 0, \quad (7)$$

де  $V_{KS}$  — потенціал Кона–Шема:

$$V_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) + V_{XC}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}). \quad (8)$$

$V_{XC}$  є обмінно-кореляційним потенціалом; для його розрахунку ми використовували апроксимацію Сіперлі–Олде, параметризовану Педью та Зунгером.

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взає-

модії, є комплексними. Використання атомових базисів, що містять операцію інверсії в своїй групі точкової симетрії, приводить до того, що Фур'є-компоненти при розвиненні всіх виразів є реальними.

Основною величиною в формалізмі функціоналу електронної густини є густина електронного заряду. Вона оцінюється на основі самоузгодженого рішення рівнянь (7), яке має здійснюватися в усіх точках незвідної частини Бріллюєнної зони:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{N_T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_{\mathbf{G}'} b_j^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}' + \alpha\mathbf{G}) b_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}'), \quad (9)$$

де індекс  $j$  перебігає усі зайняті стани;  $\mathbf{k}$  є вектором із першої Бріллюєнної зони;  $N_T$  є число операцій  $\alpha$  в точковій групі  $T$  атомарного базису; множник 2 враховує виродженість за спіном.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Є різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можна використовувати рівномірні або нерівномірні сітки точок; можна з прийнятною точністю замінити сумування за скінченним числом спеціальних точок до однієї точки в Бріллюєнній зоні. Можна обмежитися лише  $\Gamma$ -точкою в Бріллюєнній зоні; особливо це стосується штучних періодичних атомарних систем.

Розподіл електронів по енергіях одержувався шляхом числового обчислення похідної  $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Delta N / \Delta E$ , де  $\Delta N$  — кількість дозволе-

них станів, що припадають на проміжок енергії  $\Delta E$ , із одержаного під час діагоналізації матриці Кона–Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розвинення хвильової функції. Відповідно до ідеології функціоналу електронної густини, кількість зайнятих станів при  $T = 0$  К визначалася половинною кількістю електронів у атомарному базисі (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона).

Після нульової ітерації самоузгодженого розв'язку рівняння Кона–Шема (7) потенціально частина оператора Кона–Шема містила лише оператор псевдопотенціалу  $V_{\text{кр}} = V_{\text{PS}}(\mathbf{G}) / \varepsilon(\mathbf{G})$ , екранований діелектричною функцією. Остання у наближенні Томаса–

Фермі має вигляд  $\varepsilon(\mathbf{G}) = 1 + \frac{3}{2} \frac{2\pi z e^2}{2\Omega G^2 E_f^0}$ , де  $E_f^0 = \left( 3\pi^2 \frac{z}{\Omega} \right)^{2/3}$  — енер-

гія Фермі вільного електронного газу;  $z$  — кількість електронів, що містяться в об'ємі  $\Omega$ . Тобто не враховувалися потенціали, що описують Кулонову та обмінно-кореляційну взаємодію електронів, у зв'язку з тим, що після нульової ітерації ще відсутня інформація щодо густини валентних електронів. Після наступних ітера-

цій самоузгодження в операторі Кона–Шема вже враховувалися ці взаємодії. Тому при аналізі результатів обчислення особливої увагу було приділено виявленню впливу на електронні характеристики досліджуваної системи врахування Кулонової та обмінно-кореляційної взаємодій електронів.

Основною величиною розрахунків багатоатомової системи в межах теорії функціонала електронної густини була самоузгоджена електронна густина  $n(\mathbf{r})$  (1), котра є неперервною величиною, нормованою на повну кількість електронів у системі; у нашому випадку — на повну кількість електронів в одиничній комірці суперґратниці. Для оцінки перерозподілу електронного заряду між атомами композиту розраховувався заряд в сферичному околі атома  $\alpha$  об'ємом  $V_\alpha$ :

$$q_\alpha = Z_\alpha - \int_{V_\alpha} n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (10)$$

### 3. ОБ'ЄКТИ ОБЧИСЛЕННЯ

У розрахунках використовувався прийом побудови штучної суперґратниці. Суперґратниця мала примітивну комірку тетрагонального типу з атомовим базисом, якій містив у собі всю інформацію про систему, що досліджувалася. Розміри примітивної комірки у кристалографічних напрямках  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  та  $\mathbf{c}$  підбиралися такими, щоб уникнути взаємодії композитів кристалічна наноцелюлоза–графеноподібний оксид цинку (CNC/*g*-ZnO), що транслюються, і дорівнювали  $a = b = c = 16,94 \text{ \AA}$ . Обчислення проводилися тільки для  $\Gamma$ -точки Бріллюєнової зони суперґратниці. Визначалися та порівнювалися електронні характеристики композиту при його механічному стисканні. Для цього були змодельовані наступні атомарні системи.

Система 1 (умовне позначення CNC) складалася з двох волокон CNC скінченних розмірів, що розташовані інверсно один до одного на віддалі у  $4,08 \text{ \AA}$ . Атомовий базис містив 36 атомів С, 22 атоми О та 64 атоми Н (рис. 1, *a*).

Система 2 (умовне позначення CNC/*g*-ZnO) складалася з двох фрагментів шарів *g*-ZnO одноатомової товщини, що зажаті волокнами наноцелюлози. Атомовий базис містив 36 атомів С, 44 атоми О, 64 атоми Н та 5 атомів Zn. Віддаль між шарами оксиду цинку та волокнами наноцелюлози становила значення не менше, ніж  $2,04 \text{ \AA}$ , що складало суму атомових радіусів Zn та О. Композит CNC/*g*-ZnO з вищеозначеною віддаллю між його компонентами вважався механічно ненапруженим (рис. 1, *б*).

Системи 3, 4, 5 представляли собою композит CNC/*g*-ZnO, описаний як для системи 2, але із зменшеною віддаллю між площи-

ною шарів ZnO та волокнами наноцелюлози, відповідно, на 3%, 4% та 5%. Такі композити вважалися механічно напруженими (стиснутими); умовні позначення — відповідно, (CNC/g-ZnO-3%), (CNC/g-ZnO-4%), (CNC/g-ZnO-5%).

Атомові конфігурації модельних систем дослідження не оптимізувалися.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ОБЧИСЛЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

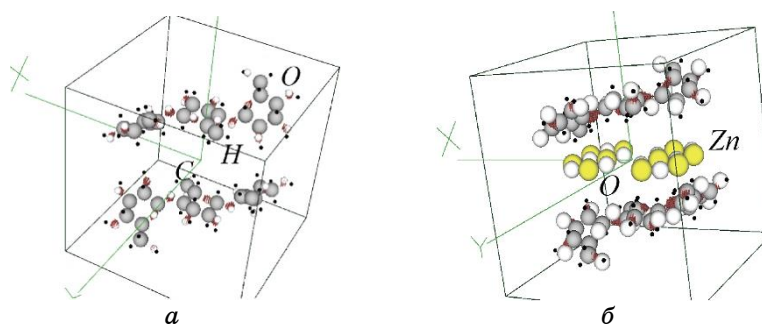
Таблиця та рисунки 2–5 демонструють розраховані значення ширин забороненої зони ( $E_g$ ) та ширин валентної зони ( $\Delta E_v$ ) для описаних вище композитів в залежності від ступеня стискання композиту та ступеня самоузгодження рівняння Кона–Шема, тобто врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів, котрі включаються в розрахунок на ітераціях самоузгодження 1 і вище (див. п. 2).

З одержаних результатів видно, що врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів при оцінці електронних властивостей гібридних композитів є важливим. Так, з рисунків 2–5 очевидно, що зміна ширини забороненої зони та ширини валентної зони композитів при стисканні відрізняється не тільки за величиною, але й за характером. Названі вище величини монотонно змінюються із стисканням, якщо вони оцінені з урахуванням тільки взаємодій валентних електронів з йонними остовами. Тоді як урахування всіх можливих взаємодій в електронно-ядерній системі композиту виявляє немонотонний характер зміни ширини забороненої зони композиту при стисканні, що має екстремум типу мінімуму, який фіксували для систем 3, 4. Тобто максимальне значення ширини забороненої зони належало системі 2 (CNC/g-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженим. При стисканні композиту ширина забороненої зони, починаючи із значення 17,42 еВ, зменшувалася, досягаючи мінімуму, рівного 6,53 еВ, а потім, з подальшим стисканням, зростала до значення 10,88 еВ.

Розраховане нами самоузгоджене значення ширини забороненої зони ізольованого фрагменту наноцелюлозного волокна ( $E_g = 6,8$  еВ) достатньо добре узгоджується з експериментальним значенням ( $E_g \approx 4,5$  еВ) для наноцелюлозної плівки, що наведено в [8].

Щодо ширини валентної зони модельних гібридних композитів, її максимальне значення належало системі 2 (CNC/g-ZnO), коли композит вважався механічно ненапруженим. Із подальшим механічним стисканням композиту неузгоджене значення ширини валентної зони монотонно збільшувалося, тоді як узгоджені значення ширини валентної зони демонстрували зменшення із

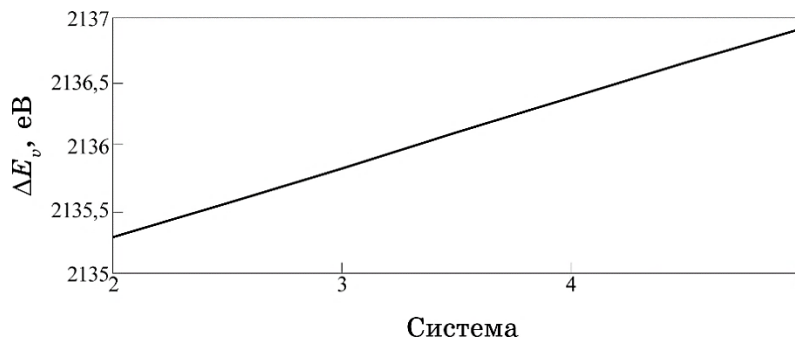




**Рис. 1.** Одиничні комірки штучних суперґратниць та атомові бази з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,9–1 від максимального після нульової ітерації: *a* — для системи 1 (CNC), *б* — для системи 2 (CNC/*g*-ZnO).<sup>1</sup>

**ТАБЛИЦЯ.** Значення ширин забороненої зони ( $E_g$ ) та ширин валентної зони ( $\Delta E_v$ ) для систем 1–5.<sup>2</sup>

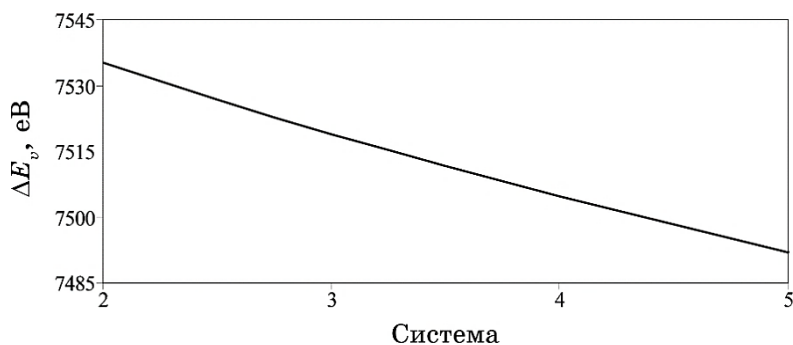
№ п/п	Система	Після нульової ітерації		Після третьої ітерації	
		$\Delta E_v$ , eV	$E_g$ , eV	$\Delta E_v$ , eV	$E_g$ , eV
1	CNC	2309,98	0,54	7500,01	6,80
2	CNC/ZnO	2135,28	11,43	7535,38	17,42
3	CNC/ZnO-3%	2135,82	10,07	7518,78	7,07
4	CNC/ZnO-4%	2136,37	9,52	7504,63	6,53
5	CNC/ZnO-5%	2136,91	8,71	7491,84	10,88



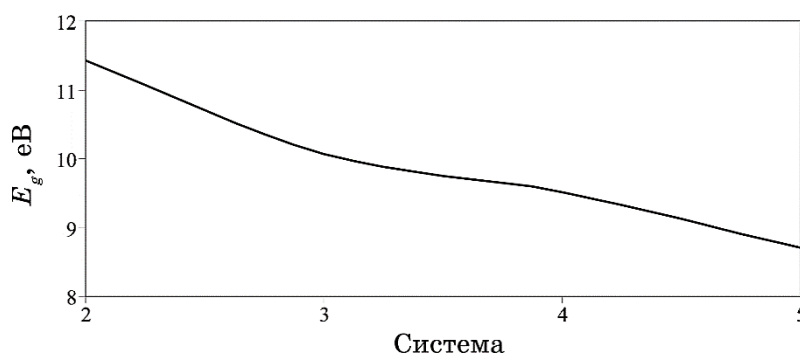
**Рис. 2.** Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після нульової ітерації самоузгодження.<sup>3</sup>

стисканням композиту.

Щодо розрахованого просторового розподілу електронної густини валентних електронів в межах композиту, то видно, що



**Рис. 3.** Значення ширин валентної зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після третьої ітерації самоузгодження.<sup>4</sup>

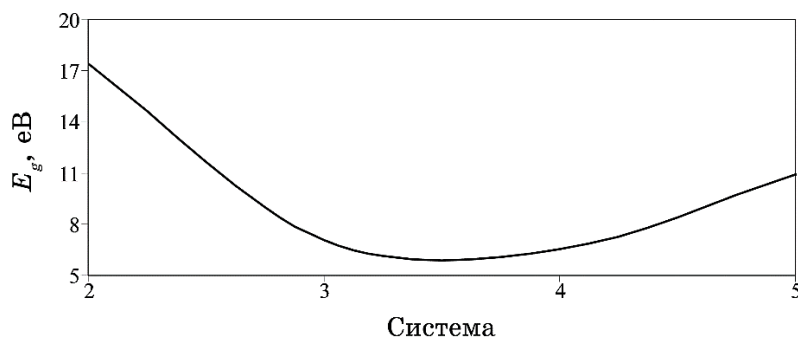


**Рис. 4.** Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання після нульової ітерації самоузгодження.<sup>5</sup>

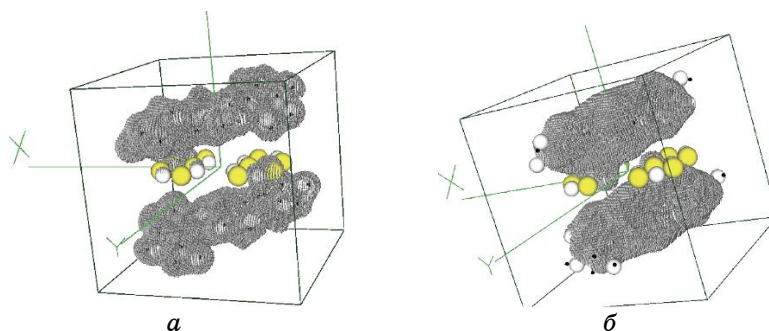
врахування всіх взаємодій приводить до помітного переносу електронного заряду з периферійних областей волокон целюлози в їхню глиб, тоді як часткове врахування взаємодії демонструє рівномірний розподіл валентних електронів уздовж волокон наноцелюлози (рис. 6). Така максимальна зосередженість густини валентних електронів углибині наноцелюлози з охопленням найближчих до неї атомів *g*-ZnO зберігається для всіх модельних композитів за їхніх різних механічних станів.

Цей переніс електронного заряду з периферійних областей волокон наноцелюлози в їхню глиб впливає й на значення зарядів в околі йонних остовів її атомів.

Так, заряди на йонних остовах атомів Оксигену, які розташовані по краях волокон целюлози для всіх систем, що обчислювалися, при врахуванні Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів (узгоджений розрахунок) змінюють значення з негативних (неузгоджений розрахунок) на позитивні



**Рис. 5.** Значення ширин забороненої зони систем 2–5 в залежності від ступеня стискання при третій ітерації.<sup>6</sup>



**Рис. 6.** Одиничні комірки штучних суперґратниць та атомів бази з просторовими розподілами густини валентних електронів для ізозначення 0,1–0,2 від максимального для системи 3 (CNC/*g*-ZnO-3%): *а* — після нульової ітерації самоузгодження; *б* — після третьої ітерації самоузгодження.<sup>7</sup>

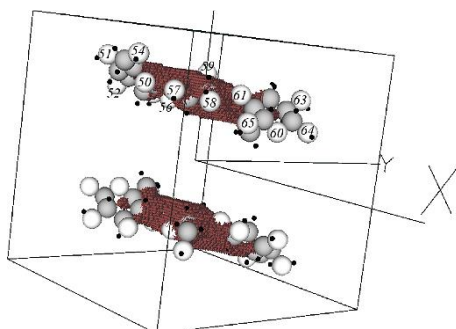
(рис. 7, рис. 12, 13).

Рисунки 8–13 демонструють розраховані значення зарядів у сферичному об'ємі  $V_\alpha$  в околі йонних остовів атомів, які належать до волокон наноцелюлози модельних композитів. Радіуси сферичних околів йонних остовів атомів Карбону, Гідрогену та Оксигену склали відповідно 0,73 Å, 0,37 Å та 1,2 Å. Заряди остовів наводилися в зарядах електрона (в квантово-механічних розрахунках використовується атомна система одиниць, в якій заряд електрона вважається рівним одиниці). Порівнюючи одержані заряди для всіх модельних композитів після нульової ітерації самоузгодження, зафіксували, що максимальні значення зарядів йонних остовів притаманні волокнам наноцелюлози без шарів ZnO. Заряди, що оцінені із самоузгоджених розрахунків, майже однакові для всіх композитів і не залежать від ступеня

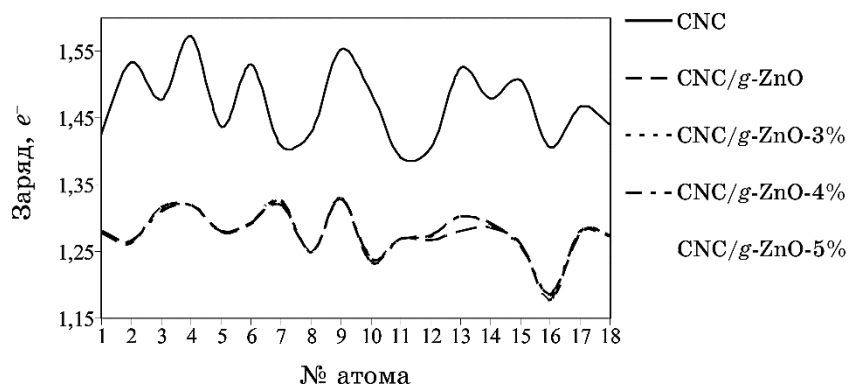
стискання.

Отже, переніс електронного заряду з периферійних областей волокон наночелюлози в їхню глиб впливає на значення зарядів в околі йонних остовів її атомів.

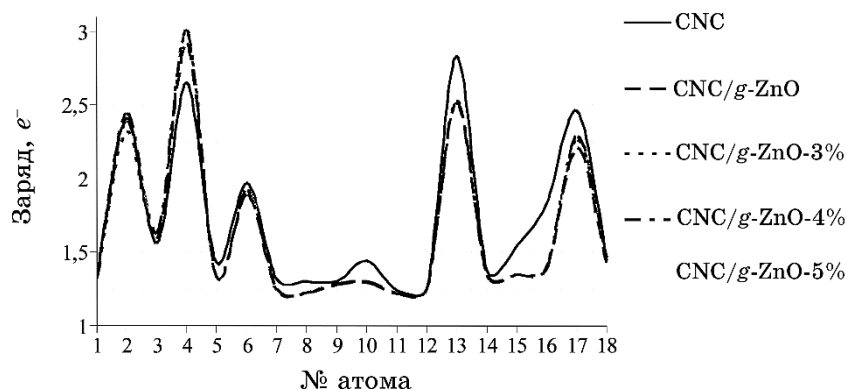
Таким чином, електронні властивості гібридних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку можна контролювати, наприклад, шляхом зміни віддалі між шарами складових компонентів, що відбувається під час механічного стискання. Так, зміна ширини забороненої зони таких композитів при механічному стисканні має тенденцію до зменшення; присутній значний переніс заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.



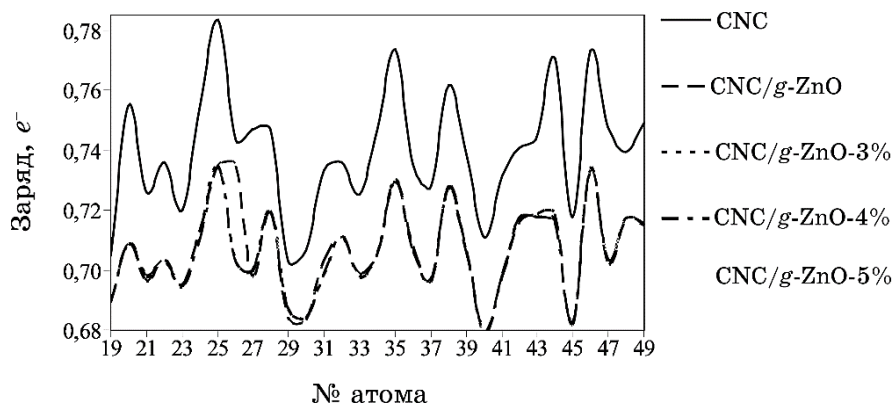
**Рис. 7.** Одинична комірка штучної суперґратниці й атомовий базис з номерами атомів Оксигену в ньому та самоузгоджений просторовий розподіл густини валентних електронів для ізозначень 0,9–1 від максимального для системи 1 (CNC).<sup>8</sup>



**Рис. 8.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Карбону волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>9</sup>



**Рис. 9.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Карбону волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>10</sup>

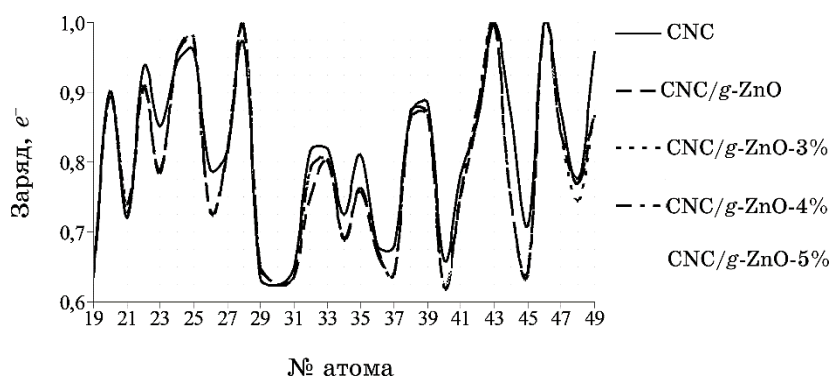


**Рис. 10.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Гідрогену волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>11</sup>

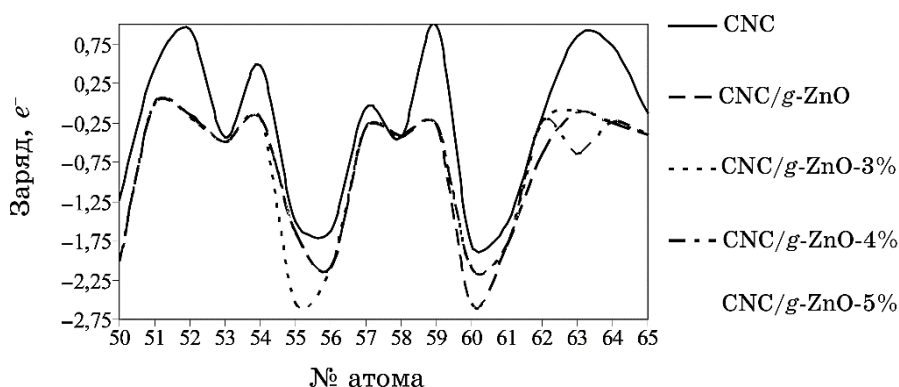
## 5. ВИСНОВКИ

Методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалів із перших принципів, з використанням авторського програмного комплексу розраховано просторові розподіли валентних електронів, густини електронних станів, ширини забороненої зони, ширини валентної зони для модельних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку при механічних впливах.

Визначено, що при розрахункових оцінках електронних властивостей органічно-неорганічних гібридних композитів важливим



**Рис. 11.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Гідрогену волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>12</sup>



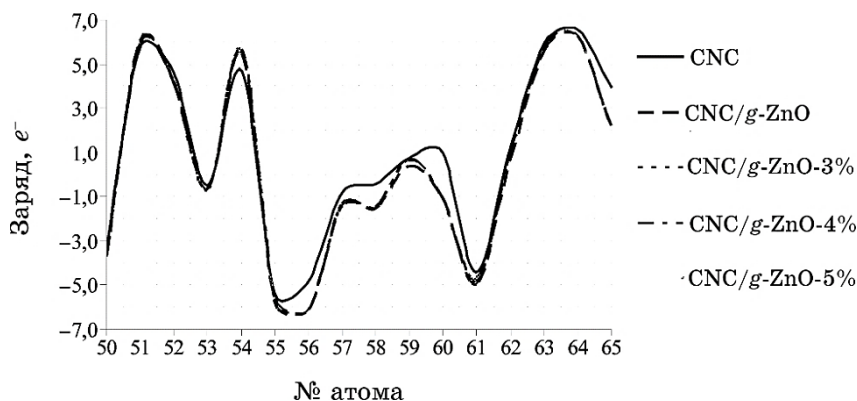
**Рис. 12.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Оксигену волокон целюлози для систем 1–5 після нульової ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>13</sup>

є врахування Кулонових та обмінно-кореляційних взаємодій валентних електронів.

Виявлено, що зміна ширини забороненої зони композитів CNC/g-ZnO при механічному стисканні має тенденцію до зменшення.

Зафіксовано значний переніс заряду в межах композиту, що приводить до виникнення областей просторового заряду різних знаків.

Встановлено, що електронні властивості гібридних композитних структур на основі органічної нанокристалічної целюлози та неорганічного графеноподібного оксиду цинку можна контролювати шляхом зміни віддалі між шарами складових компонентів,



**Рис. 13.** Величини зарядів на йонних остовах атомів Оксигену волокон целюлози для систем 1–5 після третьої ітерації самоузгодження. Номери атомів — згідно з нумерацією в атомовому базисі.<sup>14</sup>

що відбувається під час механічного стискання.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Ummartyotin and M. Sain, *Cellulose Composite for Electronic Devices* (Thailand: Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University: 2016).
2. *HORIZON 2020—Work Programme 2016–2017, Cross-Cutting Activities (Focus Areas), PILOTS-05-2017: Paper-Based Electronics.*
3. I. V. Antonova, *Semiconductors*, **50**, No. 1: 66 (2016); doi: 10.1134/S106378261601005X.
4. Y. Chujo, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**, Iss. 6: 806 (1996); [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80105-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80105-7).
5. L. Valentini, M. Cardinali, E. Fortunati, and J. M. Kenny, *Appl. Phys. Lett.*, **105**: 153111 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4898601>.
6. C. Yan, J. Wang, W. Kang, M. Cui, X. Wang, C. Y. Foo, K. J. Chee, and P. S. Lee, *Adv. Mater.*, **26**, No. 13: 1950 (2014); doi: 10.1002/adma.201304742.
7. A. Kafy, K. K. Sadasivuni, A. Akther, S. K. Min, and J. Kim, *Mater. Lett.*, **159**: 20 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.102>.
8. C. D. Simro, J. S. Reparaz, M. R. Wagner, B. Graczykowski, M. Kreuzer, Y. B. Ruiz-Blanco, Y. Garcia, J. M. Malho, A. R. Goci, J. Ahopelto, and C. M. Sotomayor Torres, *Carbohydrate Polymers*, **126**: 40 (2015); doi:10.1016/j.carbpol.2015.03.032.
9. R. Balabai and A. Zdeschchyt, *Ukr. J. Phys.*, **63**, No. 9: 828 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.828>.
10. F. Claeysens, C. L. Freeman, N. L. Allan, Y. Sun, M. N. R. Ashfold, and J. H. Harding, *J. Mater. Chem.*, **15**: 139 (2005); doi: 10.1039/b414111c.
11. Z. C. Tu and X. Hu, *Phys. Rev. B*, **74**: 035434 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035434>.
12. C. Tusche, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 026102

- (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.026102>.
13. *Ab initio* Calculation: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
14. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, No. 4A: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
15. G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, **26**: 4199 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.

---

*Kryvyi Rih State Pedagogical University,  
54, Gagarin Avenue,  
UA-50086 Kryvyi Rih, Ukraine*

- <sup>1</sup> **Fig. 1.** Unit cells of superlattices and atomic bases with the spatial distributions of the valence-electrons' density within the interval of 0.9–1 of the maximum value after the zeroth self-consistent iteration: *a*—for system 1 (CNC); *b*—for system 2 (CNC/*g*-ZnO).
- <sup>2</sup> **TABLE.** The values of the band gap ( $E_g$ ) and the valence-band width ( $\Delta E_v$ ) for the 1–5 systems.
- <sup>3</sup> **Fig. 2.** The valence-band width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the zeroth self-consistent iteration.
- <sup>4</sup> **Fig. 3.** The valence-band width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the third self-consistent iteration.
- <sup>5</sup> **Fig. 4.** The band-gap width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the zeroth self-consistent iteration.
- <sup>6</sup> **Fig. 5.** The band-gap width of the 2–5 systems depending on the degree of compression after the third self-consistent iteration.
- <sup>7</sup> **Fig. 6.** Unit cells of superlattices and atomic bases with the spatial distributions of the valence-electrons' density within the interval of 0.1–0.2 of the maximum value for system 3 (CNC/*g*-ZnO-3%): *a*—after the zeroth self-consistent iteration; *b*—after the third self-consistent iteration.
- <sup>8</sup> **Fig. 7.** The unit cell of superlattice, the atomic base with numbers of oxygen atoms within it, and the self-consistent spatial distributions of the valence electrons density within the interval of 0.9–1 of the maximum value for system 1 (CNC).
- <sup>9</sup> **Fig. 8.** The values of charges in the vicinity of the carbon core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.
- <sup>10</sup> **Fig. 9.** The values of charges in the vicinity of the carbon core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.
- <sup>11</sup> **Fig. 10.** The values of charges in the vicinity of the hydrogen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.
- <sup>12</sup> **Fig. 11.** The values of charges in the vicinity of the hydrogen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.
- <sup>13</sup> **Fig. 12.** The values of charges in the vicinity of the oxygen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the zeroth self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.
- <sup>14</sup> **Fig. 13.** The values of charges in the vicinity of the oxygen core of cellulose fibres for the 1–5 systems after the third self-consistent iteration. Numbers of atoms accord to numbering in atomic basis.