

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

наименование кафедры

**Теоретическое прогнозирование эмиссионных свойств
функционализованного стеклоуглерода на основе фуллерен-графеновой
атомистической модели**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента(ки) 4 курса 422 группы

направления (специальности) 03.03.03 Радиофизика

код и наименование направления (специальности)

физического факультета

наименование факультета, института, колледжа

Зыкина Артема Александровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

зав.кафедры, д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е.

должность, учёная степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Зав.кафедрой

зав.кафедры, д.ф.-м. н., проф. Глухова О.Е.

должность, учёная степень, звание

подпись, дата

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Введение. Актуальность данной работы заключается в разработке методов улучшения характеристик матричных автоэмиссионных катодов изготовленных из стеклоуглерода. А именно снижение работы выхода материала путём его функционализации, а также оценка увеличения работы выхода при его окислении.

Исследование состоит в теоретическом прогнозировании эмиссионных свойств данного материала с привлечением молекулярно-динамических методов моделирования конденсированных сред для построения атомистической модели структуры материала. Для расчёта электронных свойств были использованы полуэмпирические методы квантовой химии.

Работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка используемых источников. Во введении обосновывается актуальность работы и формулируется научная новизна, а также приводится выбор методов, при помощи которых проводилось исследование. В разделе «Методы и подходы, применяемые в данной работе» описывается суть методов и приближений используемых при расчёте, основные формулы и их получение. В следующем разделе «Исследование эмиссионных свойств стеклоуглерода» описывается методика построения атомистической модели стеклоуглерода для дальнейшего её использования в расчёте зонной структуры материала, после чего описывается сам процесс расчёта зонной структуры и других эмиссионных свойств материала на её основе. В заключение обобщается актуальность и выводы по результатам исследования.

Основное содержание работы. В настоящее время, одним из перспективных материалов для изготовления матричных автоэмиссионных катодов является стеклоуглерод. Он представляет из себя неграфитизированный аморфный углерод [1]. Этот материал полностью соответствует современным требованиям к автоэмиссионным эмиттерам, а именно отличается плотностью тока эмитированных электронов в 10^9 А/см² и выше, а также высокой стабильностью при пандеромоторных нагрузках до нескольких кг/см² [2].

Одним из основных показателей эмиссионных свойств эмиттера является работа выхода материала, из которого он изготовлен. Для разных аллотропных модификаций углерода эта величина колеблется в пределах 4.6 - 4.7 эВ [3–5]. Вместе с этим возможности стеклоуглерода не исчерпаны. В

достаточной мере не была исследована возможность функционализации этого материала. Например, внесение примесей щелочных элементов, таких как калий. С другой стороны, остаётся малоизученным влияние окисления на эмиссию из стеклоглерода, в то время как, кислород в малых концентрациях присутствует в виде остаточных газов на различных этапах изготовления и сборки электровакуумных приборов.

Целью данного исследования является расчёт эмиссионных свойств стеклоглерода при его функционализации такими элементами, как калий и кислород. В связи с этим возникает квантово-химическая задача на построение зонной диаграммы функционализированного материала и расчёт уровня Ферми. В силу того, что в рамках квантово-химического подхода необходимо знание атомистической структуры вещества, встаёт задача о построении таковой для стеклоглерода.

Метод молекулярной динамики позволяет рассчитывать классические траектории отдельных атомов и атомных систем. Она обладает высокой степенью масштабируемости как во времени, так и по количеству моделируемых частиц. В рамках данной модели атомистическая система представляет собой набор материальных точек, которым приписываются некоторые свойства химических элементов, которые они представляют. Для системы, состоящей из N частиц можно записать уравнение движения в следующем виде:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(r)}{\partial \vec{r}_i}, \quad (1)$$

где i - номер частицы;

m_i - масса частицы;

\vec{r}_i - радиус-вектор частицы в декартовых координатах;

$U(r)$ - функция потенциальной энергии, зависящая от координат всех частиц.

В качестве функции потенциальной энергии был взят адаптивный межмолекулярный реактивный потенциал порядка связи AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond-Order). Который записывается как [6]:

$$U^{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \neq i} \left(U_{ij}^{bond} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} U_{ijkl}^{tors} \right) + \sum_{m \neq i,j,k,l} U_{im}^{LJ} \right] \quad (2)$$

где N - количество атомов в системе;

i, j - упорядоченная пара химически связанных атомов;

i, j, k, l - упорядоченные четвёрки химически связанных атомов, не составляющих циклы;

i, m - упорядоченная пара атомов, не связанных химической связью;

U_{ij}^{bond} - слагаемое потенциальной функции, отвечающий за взаимодействие между атомами с номерами i и j ;

U_{ijkl}^{tors} - слагаемое потенциальной функции, отвечающий за взаимодействие между атомами с номерами i, j, k, l ;

U_{im}^{LJ} - слагаемое потенциальной функции, отвечающий за взаимодействие несвязанных химической связью атомов, описывается потенциалом Ленарда-Джонсона.

В рамках данного метода по, модифицированной в ходе данной работы, методике, описанной П.Харрисом в работе [7], была построена атомистическая супер-ячейка атомистической модели стеклоуглерода, представленная на рисунке (Рис.1). Полученная структура имеет три большие полости раз-

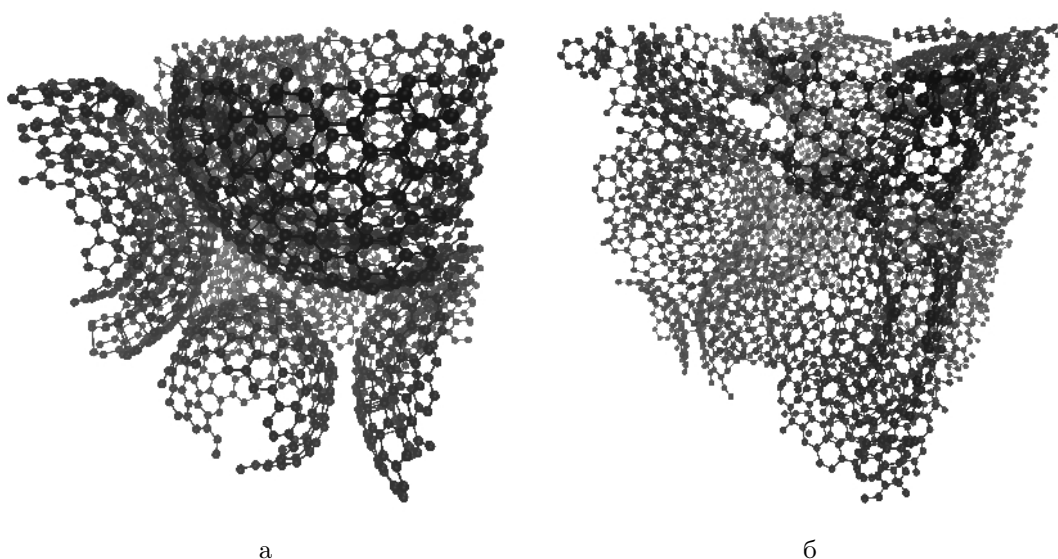


Рис. 1 — а - начальная структура супер-ячейки; б - конечная структура супер-ячейки.

мером в 0.8 - 1 нм и 13 меньших размером 0.2 - 0.5 нм. Количество негексагональных элементов составляет 10.6%. Данная модель полностью отвечает строению стеклоуглерода type-II [7], для которого характерно наличие 10-15% негексагональных элементов, плотность 1.20 - 1.42 г/см³ [8], а так же

размеры пор 0.25 - 2 нм [9].

Данная атомистическая модель была функционализована атомами кислорода и калия. Калий помещался в поры полученной структуры. Образование карбида калия не рассматривалось. Кислород же помещался на края графеноподобных элементов у атомов углерода с ненасыщенными связями. При этом образование эпоксидных групп не на краях графеноподобных элементов не рассматривалось. Полученные структуры функционализованного стеклоуглерода оптимизировались (минимизировалась полная энергия по координатам всех частиц) в рамках полуэмпирического квантово-химического метода DFTB (4) методом сопряжённых градиентов. Полученные структуры представлены на рисунке (Рис.2) Таким образом были полу-

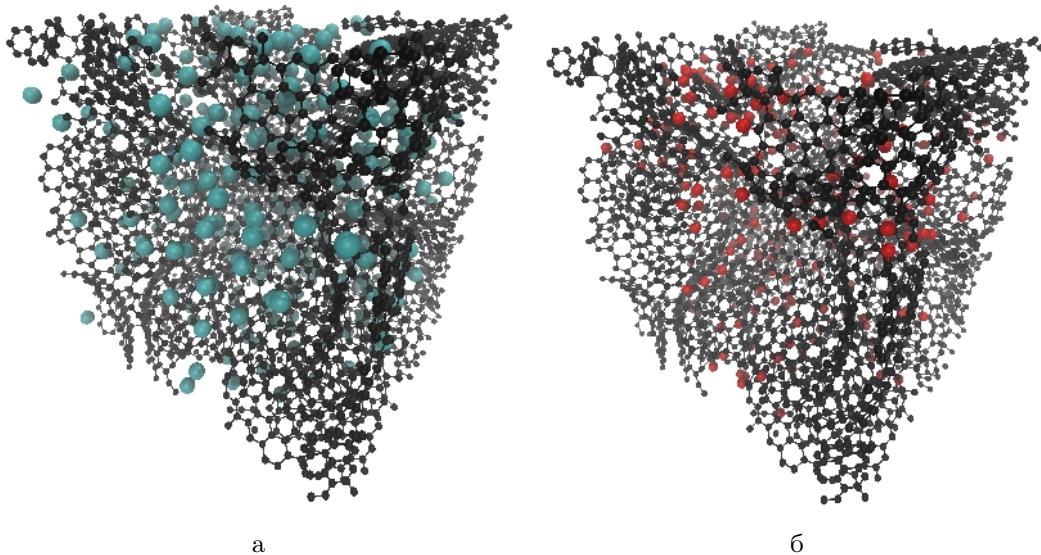


Рис. 2 — Полученная структура стеклоуглерода, а - функционализованная атомами калия; б - функционализованная атомами кислорода. Голубым отмечены атомы калия, красными - атомы кислорода.

ченны атомистические модели чистого стеклоуглерода, а также функционализованного атомами калия и кислорода.

После этого были рассчитаны зонные диаграммы полученных структур. Для этого решалось следующее уравнение на собственные значения:

$$\sum_{c_j} c_j^* \left(H_{ij} - \mathcal{E}(k) S_{ij} \right) = 0 \quad (3)$$

где c_j^* - коэффициент разложения МОЛКАО;

$\varepsilon(k)$ - собственные значения гамильтониана системы (энергетические уровни кристалла);

$$S_{ij} = \int_V \psi_j^*(r) \psi_i(r) dV;$$

H_{ij} - матричные элементы гамильтониана.

При этом в рамках метода функционала плотности в приближении сильной связи гамильтониан системы приближается выражением [10]:

$$H_{ij} = H_{band} + \frac{1}{2} S_{ij} \sum_k (\gamma_{ik} + \gamma_{jk}) \Delta q_k \quad (4)$$

где γ_{ik} - кулоновская энергия двух сферически симметричных гауссовых распределений зарядов i -о и k -о электронов;

Δq_k - флуктуация заряда на k -ом атоме.

$$H_{band} = \int_V \psi_j^*(r) \hat{H} \psi_i(r) dV.$$

При решении уравнения (3) k менялось вдоль траектории, которую определяют вектора трансляции кубической супер-ячейки. Таким образом были получены зонные структуры чистого и функционализированных стеклоуглеродных материалов с, представленные на рисунке (Рис.3).

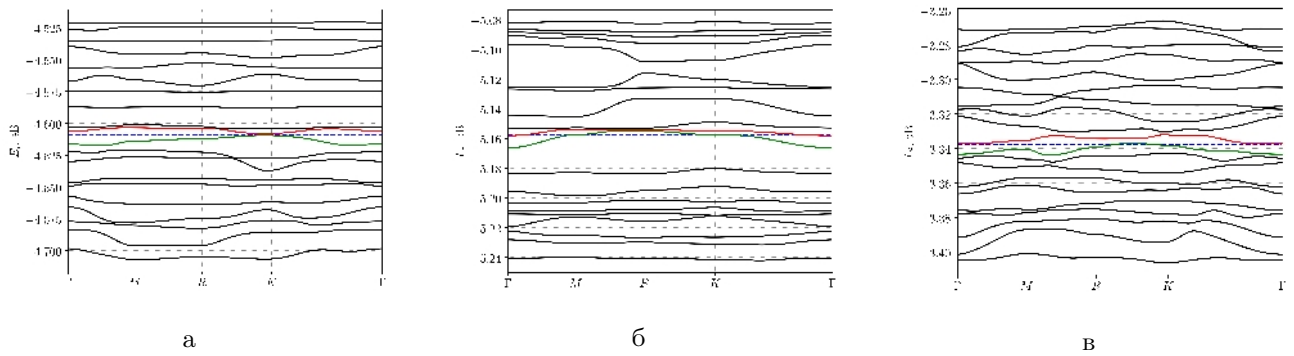


Рис. 3 — Зонные структуры (20 уровней вблизи уровня Ферми): а - чистого; б - функционализированного кислородом (7.06%); в - функционализированного калием (7.66%). Красным выделен первый уровень зоны проводимости, зелёным - последний уровень валентной зоны, пунктиром - энергия Ферми.

Если считать работу выхода разностью между свободным состояние электрона и уровнем Ферми, то, исходя из зонных диаграмм для разных концентраций примесей, можно рассчитать зависимость работы выхода материала от концентрации примеси (Рис.4).

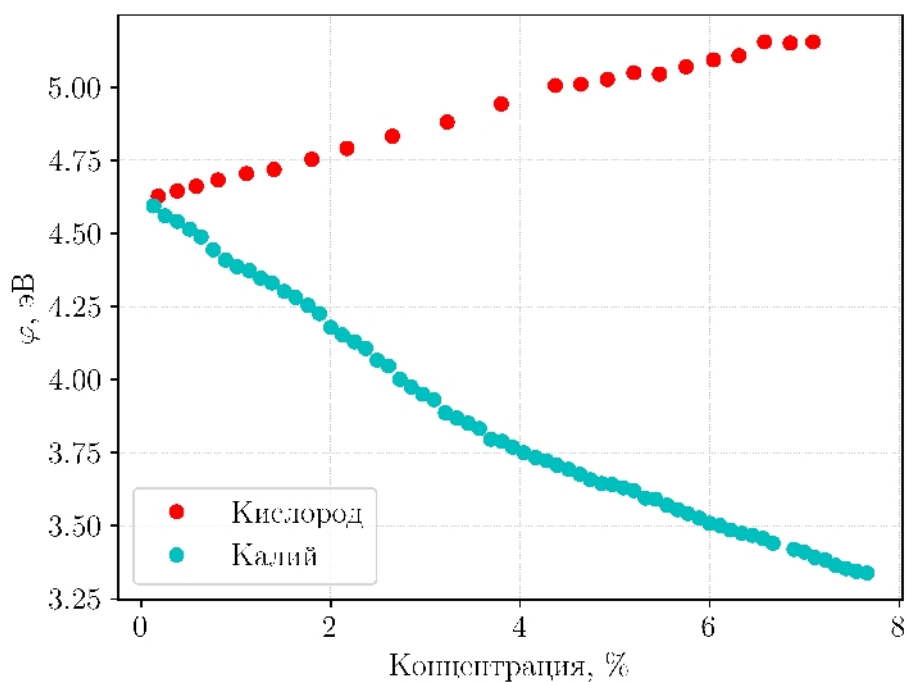


Рис. 4 — Зависимость работы выхода от примеси и её концентрации.

По графику видно, что в присутствии примесей калия работа выхода материала значительно снижается, а при функционализации кислородом работа выхода значительно увеличивается, что говорит о снижении эмиссионной способности при окислении стеклоглерода.

Заключение. В данном исследовании была рассмотрена возможность функционализация стеклоглерода для использования его как материала для изготовления матричных автоэмиссионных катодов с острой многоуровневой топологией. В ходе решения основной задачи с применением описанных методов была построена атомистическая модель чистого стеклоглерода, которая полностью соответствует как экспериментальным данным, так и известным теоретическим моделям строения данного материала, а также построены атомистические модели функционализированного калием и окисленного кислородом стеклоглерода. Теоретически исследован способ улучшения характеристик, а так же исследованы эмиссионные свойства улучшенного материала, в частности эффект снижения работы выхода при функционализации стеклоглерода калием. Также оценено снижение показателей в случае адсорбции остаточного кислорода, а именно снижение работы выхода

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. В.Д.Чеканов, А.С.Фиалков. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. // Успехи химии. — 1971. — № 5. — С. 777 – 805.
2. М.П.Апин, Н.А.Бушуев, Л.В.Поздняков. Углеродные материалы в приборах вакуумной электроники и микроэлектроники // Высокие технологии - путь к прогрессу: Сб. научных трудов. — Саратов: Изд-во "Научная Книга". — 2003.
3. Б.В.Некрасов. Основы общей химии. — М. : Химия, 1973.
4. А.П.Бабичев, Н.А.Бабушкина, А.М.Братковский. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — ISBN: 5-283-04013-5.
5. А.Л.Мусатов, К.Р.Израэльянц, Е.Г.Чиркова. Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесёнными на них атомами цезия // Физика твердого тела. — 2011. — № 7 (53). — С. 1428 – 1432.
6. Stuart S.J., A.V.Tutein, J.A.Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — № 14. — С. 6472–6486.
7. P.J.F.Harris. Fullerene-like models for microporous carbon // Journal of Materials Science. — 2013. — № 48 (565). — С. 565–577.
8. Nanoarchitected materials composed of fullerene-like spheroids and disordered graphene layers with tunable mechanical properties / Z.Zhao, E.F.Wang, H.Yan и др. // Nature Communications. — 2015. — № 6 (6212).
9. P.J.F.Harris. Structure of non-graphitising carbon. // International Materials Reviews. — 1997. — Т. 42, № 5. — С. 206–218.
10. Koshinen P., V.Makinen. Density-functional tight-binding for beginners // Computational Materials Science. — 2009. — № 47. — С. 237–235.