

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

Кафедра радиотехники и электродинамики

**Исследование электронных свойств моно- и бислойных пленок графена,
функционализованных Ва и ВаО, для применения в катодной технике**

наименование темы выпускной квалификационной работы

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 4033 группы
направления 03.03.03 «Радиофизика»
института физики
Карагановой Анастасии Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н.

 1.06.26
подпись, дата

П.В. Барков

Зав. кафедрой радиотехники
и электродинамики,
д.ф.-м.н., профессор

 1.06.26
подпись, дата

О.Е. Глухова

Саратов 2026 г.

Введение

Графен – двумерный материал, представляющий собой гексагональную решётку из атомов углерода. Значительный интерес был проявлен к изучению его применения в различных областях, таких как электроника, композитные материалы, сенсоры, катализ и системы, связанные с энергетикой [1-4]. Благодаря высокой проводимости и химической стойкости графен привлекает внимание исследователей, работающих в области полевой, термо- и автоэлектронной эмиссии [5-6].

Эффективным способом управления эмиссионными характеристиками является функционализация поверхности графена атомами или молекулами, обладающими выраженными донорными или акцепторными свойствами. Среди щелочноземельных металлов барий (Ba) и его оксид (BaO) занимают особое место: они используются в металлопористых катодах вакуумных электронных приборов благодаря низкой работе выхода [7].

Актуальность работы обусловлена несколькими факторами:

- Современная вакуумная электроника остро нуждается в катодах с низкой и стабильной работой выхода, высокой эмиссионной однородностью. Графен, легированный донорными примесями, рассматривается как один из наиболее перспективных кандидатов на замену традиционным оксидным и металлопористым катодам.
- Несмотря на обилие работ по адсорбции щелочных металлов (Rb, Cs, Ba) на графене [8], систематические исследования для бария и его оксида немногочисленны.
- Для практической реализации функционализированного графена критически важно знать, какая концентрация обеспечивает минимальную работу выхода. Слишком низкая концентрация не даст нужного эффекта, а слишком высокая может привести к образованию трёхмерных островков, деградации эмиссионных свойств или нестабильности структуры.

Целью работы является установление количественных закономерностей между концентрацией адсорбированных частиц (Ba, BaO) и изменением работы выхода графена.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

1. Проведение критического анализа литературы по адсорбции щелочноземельных металлов на графене и методам расчёта работы выхода;
2. Построение атомистических моделей моно- и бислойных графеновых плёнок с различной степенью покрытия Ba и BaO;
3. Расчёт энергетических параметров таких, как уровень Ферми, энергия связи;
4. Расчёт работы выхода при различных концентрациях Ba и BaO на поверхности графена при температуре 1050°С.

Основное содержание работы

С помощью программного обеспечения Kvizar построены атомистические модели моно- и бислойных плёнок графена, функционализированного Ba и BaO. Воспользовавшись программным пакетом DFTB+, проведена оптимизация, в том числе модели с распределением зарядов. На рисунках 1-8 представлены структуры с минимальной и максимальной степенью покрытия плёнок графена Ba и BaO.

- 1) Структуры монослойного графена и атомов бария после оптимизации

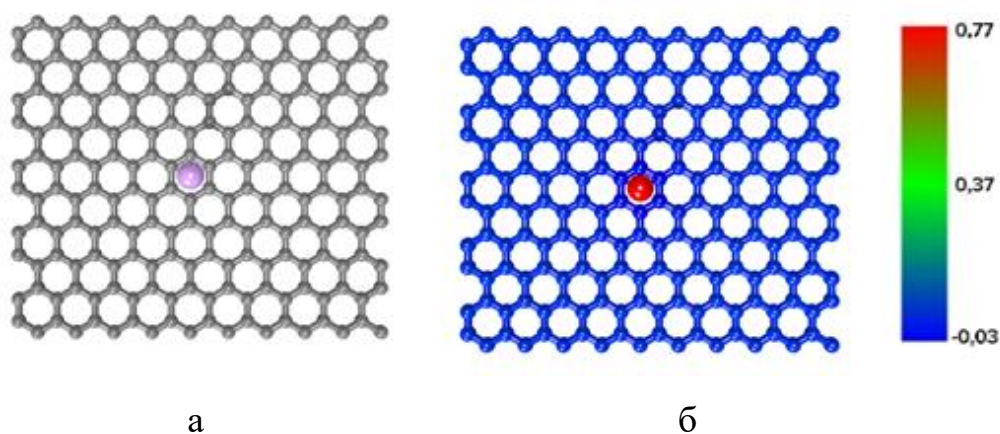


Рисунок 1 – Монослойный графен и 1 атом бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

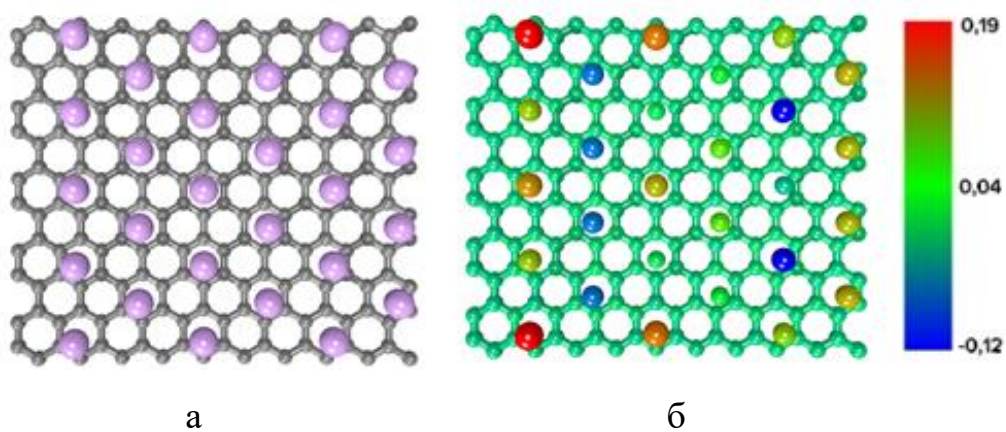


Рисунок 2 – Монослойный графен и 27 атомов бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

2) Структуры монослойного графена и молекул оксида бария после оптимизации

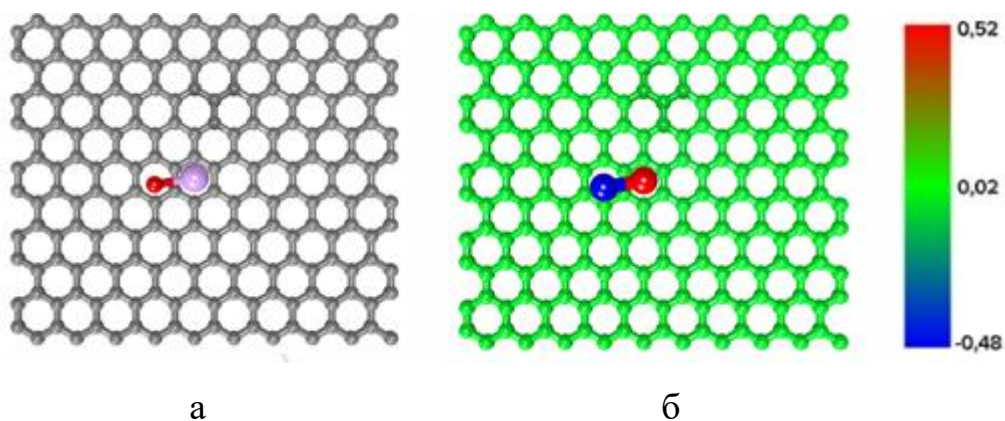


Рисунок 3 – Монослойный графен и 1 молекула оксида бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

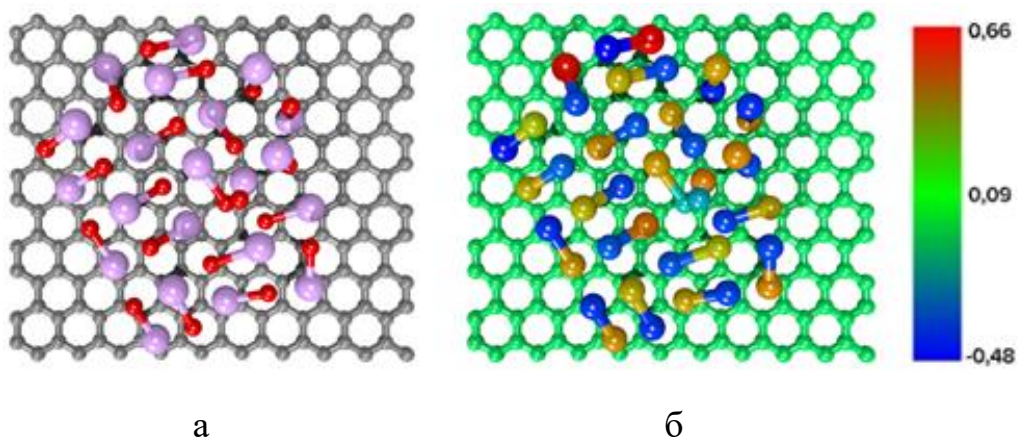


Рисунок 4 – Монослойный графен и 21 молекула оксида бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

3) Структуры бислойного графена и атомов бария после оптимизации

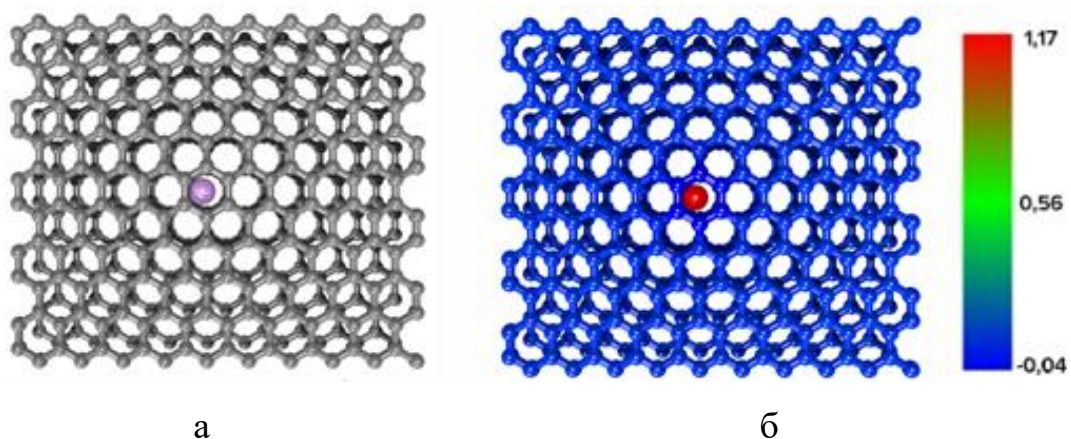


Рисунок 5 – Бислойный графен и 1 атом бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

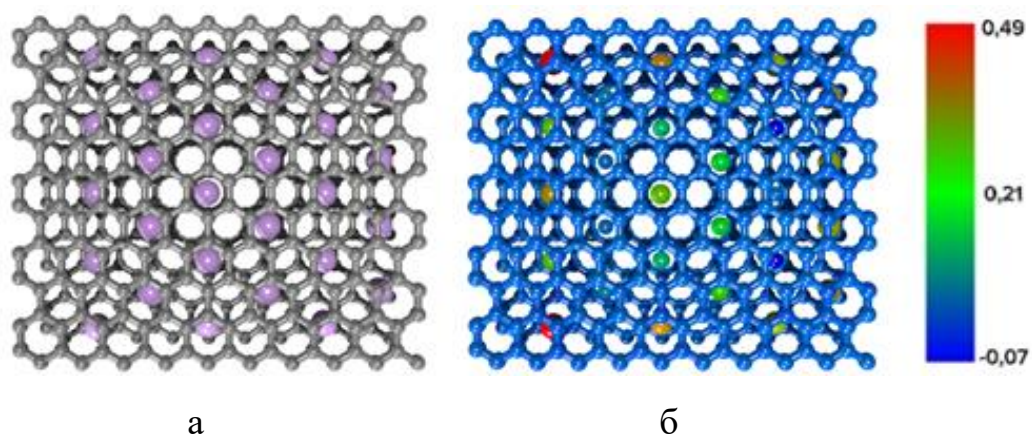


Рисунок 6 – Бислойный графен и 27 атомов бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

4) Структуры бислойного графена и молекул оксида бария после оптимизации

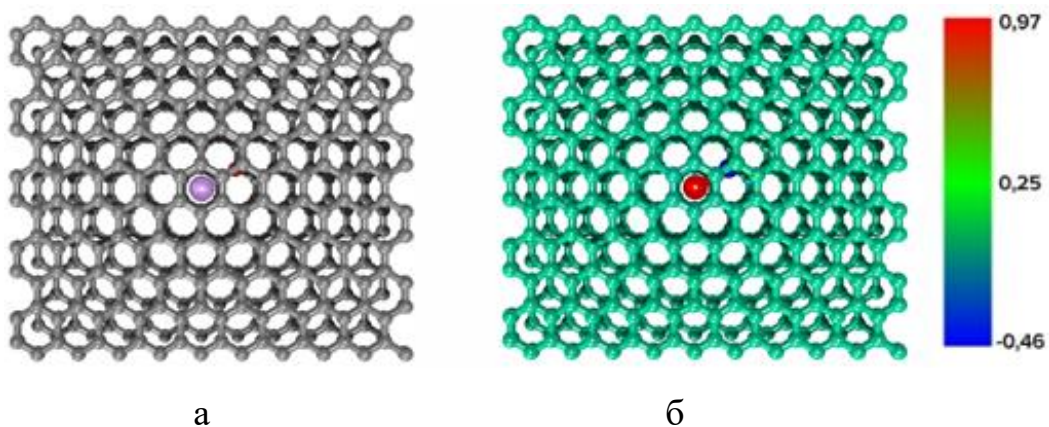


Рисунок 7 – Бислойный графен и 1 молекула оксида бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

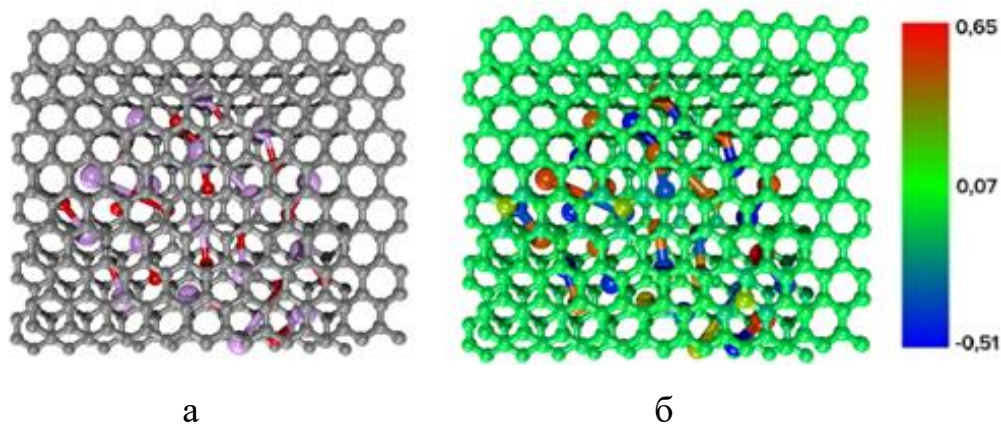


Рисунок 8 – Бислойный графен и 17 молекул оксида бария: а) без распределения зарядов; б) с распределением зарядов

С увеличением концентрации наблюдается образование кластеров адсорбата, но без разрушения графеновой решётки.

Для исследования закономерностей влияния концентрации адсорбата на электронные свойства пленок графена были установлены уровень Ферми и энергия связи с различной степенью покрытия Ва и ВаО плёнок графена. На основании этих данных построили графики зависимости уровня Ферми (рисунок 9) и энергии связи (рисунок 10) от концентрации адсорбата.

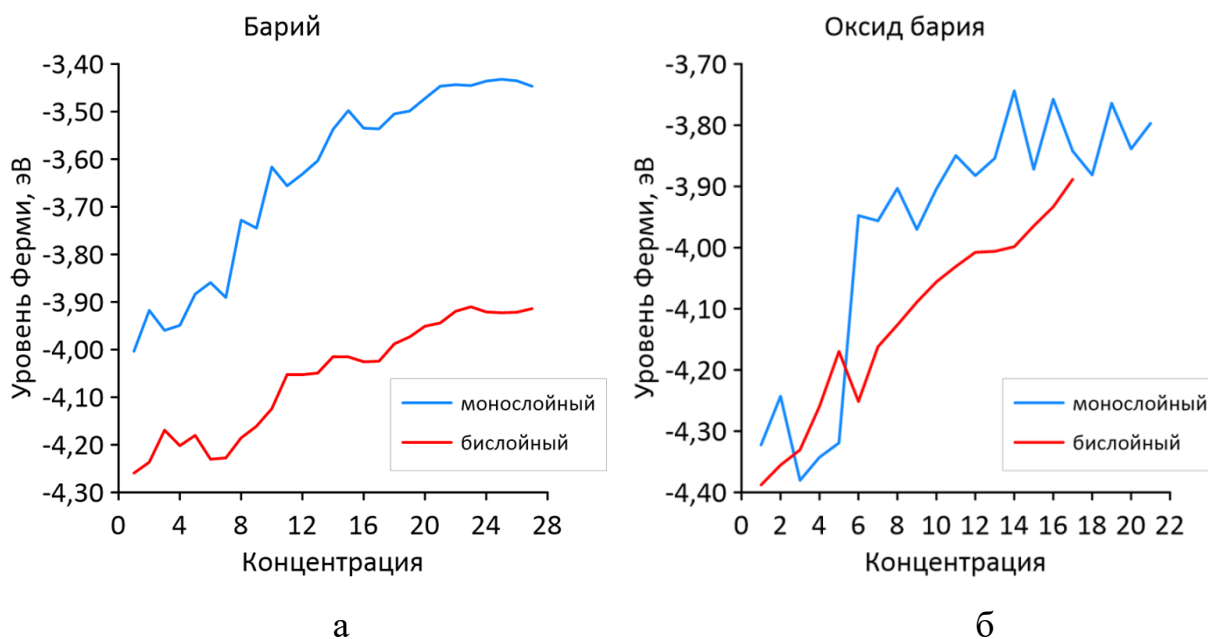


Рисунок 9 – Зависимость уровня Ферми для моно- и бислойных плёнок графена от концентрации: а) атомов бария; б) молекул оксида бария

Адсорбция бария приводит к сдвигу уровня Ферми вверх. С увеличением концентрации Ва уровень Ферми растёт, достигая насыщения при максимальном покрытии. Для ВаО сдвиг менее выражен из-за частичной компенсации заряда кислородом.

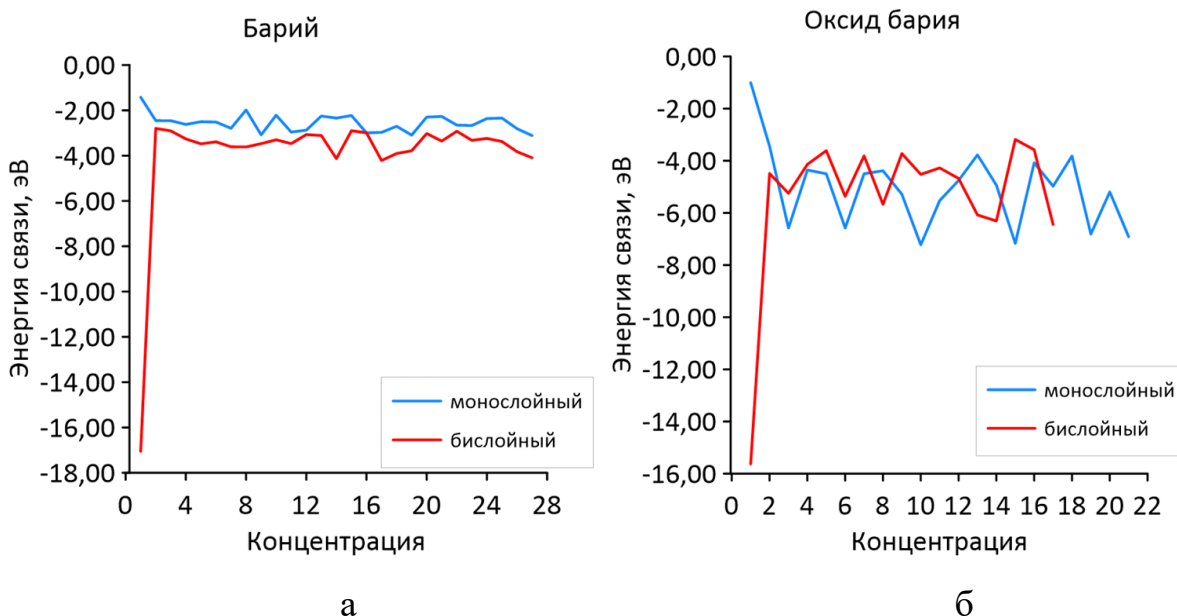


Рисунок 10 – зависимость энергии связи для моно- и бислойных плёнок графена от концентрации: а) атомов бария; б) молекул оксида бария

Для атомов Ва значения энергии связи выше, чем для молекул ВаО. При максимальной концентрации атомов Ва энергия связи достигает минимума.

Для оценки термической стабильности проводилась молекулярная динамика при температуре 1050 °С (1323 К) – типичной рабочей температуре катодов. На рисунках 11-14 представлены структуры для моно- и бислойных плёнок графена при различной степени покрытия Ва и ВаО.

1) Структуры монослойного графена и атомов бария

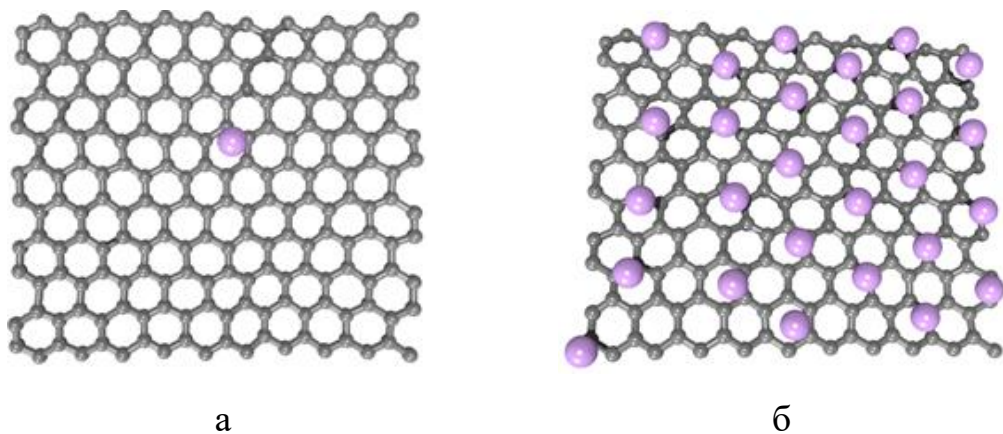


Рисунок 11 – Монослойный графен при адсорбции: а) 1 атома бария, б) 27 атомов бария

2) Структуры монослойного графена и молекул оксида бария.

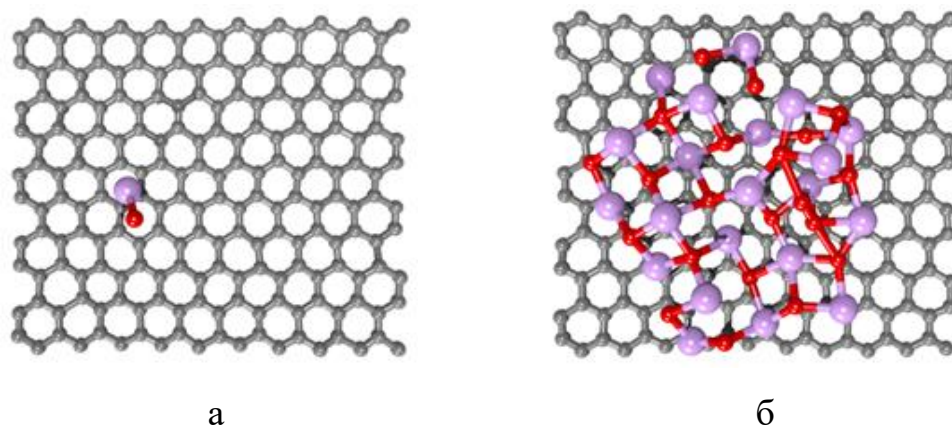


Рисунок 12 – Монослойный графен при адсорбции: а) 1 молекулы оксида бария; б) 21 молекулы оксида бария

3) Структуры бислойного графена и атомов бария

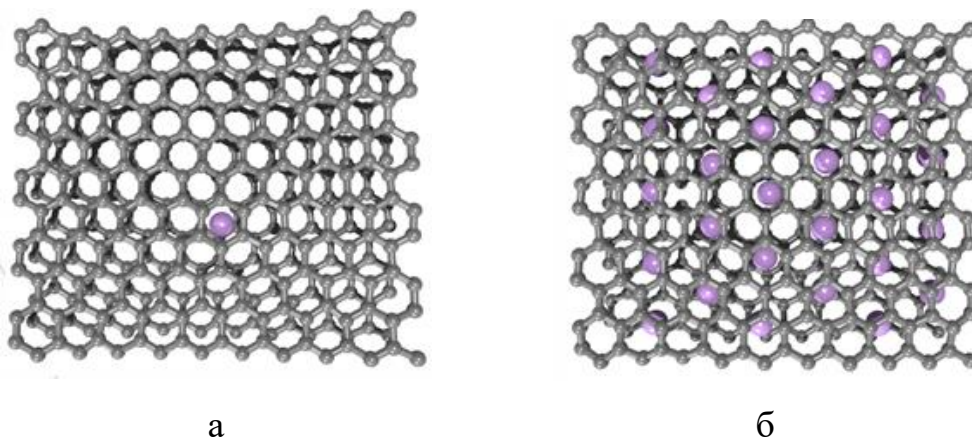


Рисунок 13 – Бислойный графен при адсорбции: а) 1 атома бария; б) 27 атомов бария

Заключение

В ходе решения задач мы построили атомистические модели моно- и бислойных плёнок графена, функционализированных атомами бария и молекулами оксида бария. Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- Адсорбция донорного бария приводит к сдвигу уровня Ферми вверх. Для системы с монослойной плёнкой графена и 27 атомами бария $E_F = -3,45$ эВ, что на 0,57 эВ выше, чем для бислойной плёнки графена при такой же концентрации атомов на поверхности. Для систем с молекулами оксида бария сдвиг уровня Ферми менее выражен, для монослойной системы с 21 молекулой BaO $E_F = -3,80$ эВ.
- Работа выхода системы графен – Ba/BaO снижается с увеличением количества атомов бария (Ba) и его оксидах (BaO). Минимальное значение достигается в системе с монослойной плёнкой графена и 27 атомами бария;
- Энергия связи в системах с монослойным графеном равна -3,11 эВ при максимальной концентрации атомов бария, это указывает на высокую стабильность системы.
- После воздействия температуры 1050 °C на системы графен – Ba/BaO происходит небольшое снижение уровня Ферми, уровень изменяется не более чем на 0,2 эВ, но концентрационная зависимость сохраняется;
- Все структуры сохранили целостность при нагреве, что указывает на термическую устойчивость таких систем и возможность их использования для катодов в вакуумных электронных приборах;

В ходе исследования и сравнения моно- и бислойных плёнок графена, было установлено, что монослойные плёнки демонстрируют более высокую эффективность снижения работы выхода по сравнению с бислойными плёнками, как при покрытии атомами бария, так и при адсорбции молекул оксида бария. Это объясняется отсутствием экранирующего эффекта внутреннего слоя, что обеспечивает максимальный перенос заряда от

донорных атомов бария к акцепторному графену. Но в случае оксида бария перенос заряда менее эффективен из-за частичной компенсации атомами кислорода.

Для достижения наиболее эффективных и стабильных эмиссионных характеристик рекомендуется использовать монослойные плёнки графена с концентрацией не менее 20 атомами бария.

Полученные результаты позволят сформулировать рекомендации по выбору оптимальной концентрации атомов бария и молекул оксида бария для создания катодов с низкой работой выхода.

Список используемых источников.

1. Bai H., Li C., Shi G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 9. – P. 1089–1115. – DOI: 10.1002/adma.201003753.
2. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22, No. 35. – P. 3906–3924. – DOI: 10.1002/adma.201001068.
3. Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications // *Small*. – 2011. – Vol. 7, No. 14. – P. 1876–1902. – DOI: 10.1002/sml.201002009.
4. Abergel D.S.L., Apalkov V., Berashevich J., Ziegler K., Chakraborty T. Properties of graphene: a theoretical perspective // *Advances in Physics*. – 2010. – Vol. 59, No. 4. – P. 261–482. – DOI: 10.1080/00018732.2010.487978.
5. Liang Shi-Jun and Ang Electron L.K. Thermionic Emission from Graphene and a Thermionic Energy Converter// *Physical review applied*. 2015, V.3 (014002), pp. 014002-1- 014002-8. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.014002
6. Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфясов А.М., Павлов, Б.С., Божевольнов В.Б. Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур. *Журнал технической физики*. 2013 г., Т. 83, вып.6, с. 71-77.
7. Lin Xiao, Peng Liu, Liang Liu, Kaili Jiang, Xiaofeng Feng, Yang Wei, Li Qian, Shoushan Fan and Taihua Zhang. Barium-functionalized multiwalled carbon nanotube yarns. *App. Phys. Lett.*, V. 92, 153108 (2008), pp. 153108-(1-3). DOI: 10.1063/1.2909593

8. Zhao M., Li X., Fang S., Jiang Z., Yu J. First-principles study of adsorption and migration of alkali and alkaline earth metals (Rb, Cs, and Ba) on graphene // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 610. – Article No. 155505. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155505.