

掺硼水吸附碳纳米管电子场发射性能的 第一性原理研究*

陈国栋¹⁾ 王六定^{1)†} 张教强²⁾ 曹得财¹⁾ 安 博¹⁾ 丁富才¹⁾ 梁锦奎¹⁾

1) 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

2) 西北工业大学应用化学系, 西安 710072)

(2008 年 5 月 4 日收到, 2008 年 5 月 26 日收到修改稿)

运用第一性原理研究了掺硼碳纳米管(BCNT)顶端吸附水分子后的电子场发射性能. 结果表明: 掺 B 及吸附 H₂O 的碳纳米管(BCNT + H₂O)端部形成电子聚集的原子尺度微区, 其电子态密度(DOS)在费米能级(E_f)附近有很大提高. 根据计算的电子 DOS, HOMO/LUMO 及 Mulliken 电荷分布等可知 BCNT + H₂O 比 CNT + H₂O 有更好的场发射性能.

关键词: 掺硼碳纳米管, 吸附, 密度泛函理论, 电子场发射

PACC: 7125X, 3100

1. 引 言

自 Iijima^[1]发现 CNT 以来, 因其高的长径比、独特的力学、电学和化学性能等, 已成为各国科学家研究的热点之一^[2]. 由于 CNT 在场发射方面有着巨大的应用前景, 人们一直在探索更好地利用这种特性的有效途径. 小型 CNT 场发射显示器的问世^[3], CNT 排列方向与场发射关系^[4]以及 CNT 尖端场发射功函数的测定^[5], CNT 阵列石墨化提高场发射电流的发现^[6]等成果表明 CNT 电子场发射研究的不断进步. Kim 分析了电场作用下闭口 CNT 的 DOS 变化对电子场发射的影响^[7], Park 指出在 CNT 顶端掺氧可提高场发射性能^[8], Akdim 用第一性原理计算了 O₂ 吸附 CNT 的场发射性能^[9], Maiti 解释了 CNT 顶端吸附 H₂O 会提高场发射电流的实验现象^[10], Zhang 开展了 CNT 尖端 B 与 N 取代掺杂改善场发射性能的研究^[11], 以及最近的分子吸附和元素掺杂对 CNT 场发射性能的影响^[12-14]更使该领域的理论与实验研究进入新的阶段.

制备掺杂 CNT 时难免吸附有多种分子, 且目前对掺杂 + 吸附 CNT 场发射性能少有研究. 因此, 开展此方面研究具有重要的理论价值和现实意义. 本

文主要运用密度泛函理论(DFT)研究了 BCNT 和纯 CNT 水分子吸附的场发射性能. 经过多次重复性的检验对比, 有力地支持了文中新模型与结论.

2. 模型及计算方法

本文选取最常见的顶端封闭(5,5)型 CNT 进行掺杂吸附的场发射性能研究. CNT 封口端管帽为 C₆₀ 半球, 另一端用氢饱和以消除悬挂键对管端电子态的影响. 掺杂取代位置选在管帽第一层, 吸附水分子距顶端约 0.3 nm, 其模型如图 1 所示.

利用以 DFT 为基础的 DMol3 程序包^[15]进行计算. 交换关联势选择 GGA 近似下的 PW91 形式. 采用 LDA 下的 PWC 形式, 对图 1 所示碳管进行几何结构优化, 获得掺杂 + 吸附体系的基态构型(共包含 93 个原子).

3. 结果分析及讨论

3.1. 吸附能计算

为深入研究 CNT 的场发射性能, 对图 1 的两种结构优化模型进行无外电场和加载 $E = 1\text{eV}/\text{\AA}$ 电场

* 国家自然科学基金(批准号 50771082, 60776822)和西北工业大学研究生创业种子基金(批准号 200863)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangld@nwpu.edu.cn

的计算分析,表 1 给出相应的吸附距离^[10]和吸附

能^[13]计算结果,不同电场强度下吸附能表示为

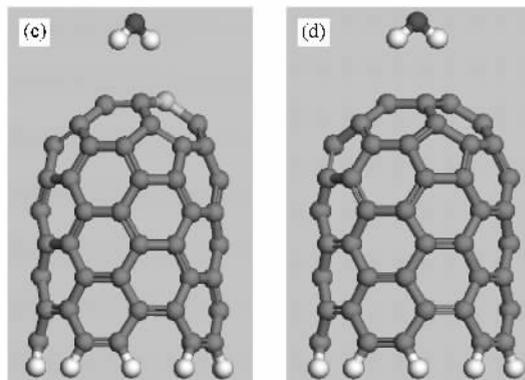
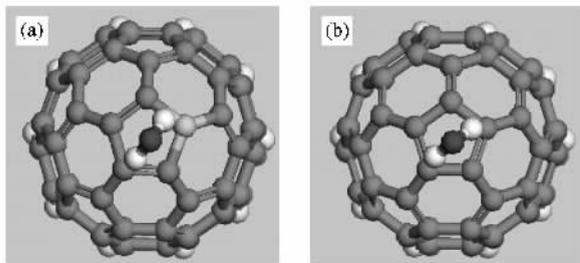


图 1 BCNT 和 CNT 水分子吸附模型 (a)和(b)分别为 BCNT + H₂O 和 CNT + H₂O 的俯视图 (c)和(d)分别为 BCNT + H₂O 和 CNT + H₂O 的主视图

$$W_{\text{ad}}(E = 0) = W_{\text{cnt}}(E = 0) + W_{\text{H}_2\text{O}}(E = 0) - W_{\text{cnt+H}_2\text{O}}(E = 0),$$

式中, $W_{\text{cnt}}(E = 0)$, $W_{\text{H}_2\text{O}}(E = 0)$, $W_{\text{cnt+H}_2\text{O}}(E = 0)$ 分别为无外场时 CNT, H₂O 和 CNT + H₂O 的能量.

$$W_{\text{ad}}(E = 1 \text{ eV/\AA}) = W_{\text{cnt}}(E = 1 \text{ eV/\AA}) + W_{\text{H}_2\text{O}}(E = 0) - W_{\text{cnt+H}_2\text{O}}(E = 1 \text{ eV/\AA}),$$

式中, $W_{\text{cnt}}(E = 1 \text{ eV/\AA})$ 与 $W_{\text{cnt+H}_2\text{O}}(E = 1 \text{ eV/\AA})$ 分别为 $E = 1 \text{ eV/\AA}$ 时 CNT, CNT + H₂O 的能量, $W_{\text{H}_2\text{O}}(E = 0)$ 为 $E = 0 \text{ eV/\AA}$ 时 H₂O 的能量.

计算结果见表 1,其中吸附距离与文献^[10]报道的数据一致,外加电场的引入对水分子的吸附距离影响甚微,但吸附能显著增加,其中 BCNT + H₂O 吸附能远高于 CNT + H₂O,表明前者比后者更加稳定^[10],为电子场发射提供了结构保障.

表 1 吸附距离与吸附能

	$E = 0 \text{ eV/\AA}$		$E = 1 \text{ eV/\AA}$	
	吸附距离/ \AA	吸附能/eV	吸附距离/ \AA	吸附能/eV
CNT + H ₂ O	3.07	0.03	3.00	0.91
BCNT + H ₂ O	3.15	0.09	3.10	1.34

3.2. 电子结构特性分析

为进一步从电子结构出发,讨论 BCNT + H₂O 的场致发射,计算出不同外电场下 CNT + H₂O 和 BCNT + H₂O 的 DOS, HOMO/LUMO 及 Mulliken 电荷分布(分别示于图 2,图 3 及图 4).

利用峰分离技术^[16],由图 2 确定的 E_f 两邻近峰位间距(即带隙)见表 2. 图 2 反映出加载外电

场后 E_f 处 DOS 与带隙的变化规律:一方面,电场 $E = 1 \text{ eV/\AA}$ 时, DOS 整体向低能端移动,相应的反键态峰位更靠近 E_f ,与 Kim^[7]总结的规律相符,表明电子占据反键态的概率增大.另一方面, E_f 处 BCNT + H₂O 和 CNT + H₂O 的 DOS 增大,但前者约为后者的两倍.特别 BCNT + H₂O 顶层五边形处的局域 DOS 峰位移到 E_f 处,这是 E_f 处 DOS 增加的主要原因.此外, BCNT + H₂O 带隙的大幅度减小说明外电场使体系成键的共价性减弱,金属性增强,有利于场发射电子的转移^[7].因此, BCNT + H₂O 与 CNT + H₂O 相比,场发射性能显著改善.

表 2 不同外场下 E_f 处态密度及带隙大小

	$E = 0 \text{ eV/\AA}$		$E = 1 \text{ eV/\AA}$	
	E_f 处态密度 (electron/Ha) ¹⁾	带隙 /eV	E_f 处态密度 (electron/Ha)	带隙 /eV
CNT + H ₂ O	104	2.320	284	1.960
BCNT + H ₂ O	163	2.857	507	1.540

1) 1 Ha = 27.2114 eV.

由图 3 可见, HOMO 分布几乎不受外电场影响,但电场却使 LUMO 分布明显不均匀而集中在 CNT 顶层附近,尤其 BCNT + H₂O 更为突出,即相应的轨道电子密度更大. E_f 处的 DOS 主要来自 LUMO 的贡献,取代掺杂后这两种轨道主要是水分子、B 原子及顶端碳原子轨道的耦合.图 2(e)表明轨道耦合主要发生在 E_f 处,使该处 DOS 大幅度增加,结果可供发射的电子数增多.分析文中模型各层 Mulliken 电荷分布(见图 4)发现在 $E = 1 \text{ eV/\AA}$ 下, BCNT + H₂O 有更多的电子聚集在体系顶端局域,这为电子场发射提供了有利条件.上述分析一致表明 BCNT + H₂O 比 CNT + H₂O 有更优越的场发射性能.

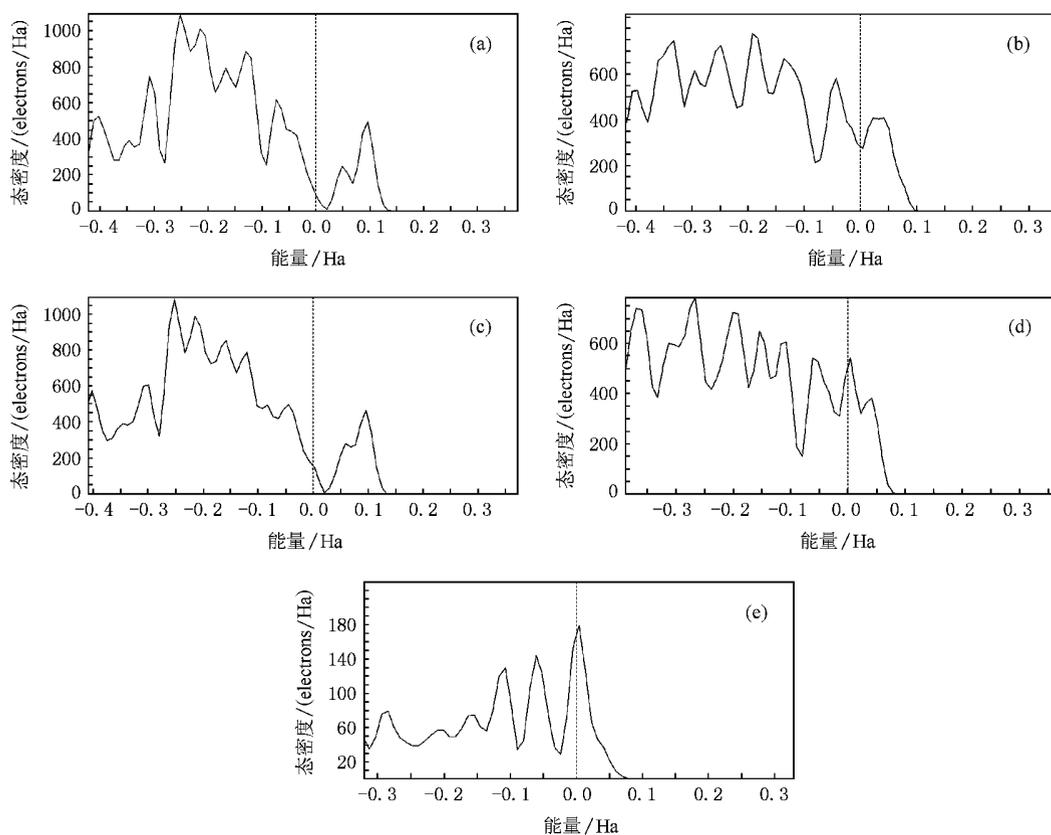


图2 CNT+H₂O和BCNT+H₂O在不同外电场下的DOS (a)与(c)分别为 $E=0$ eV/Å时CNT+H₂O和BCNT+H₂O的DOS图(b)与(d)分别为 $E=1$ eV/Å时CNT+H₂O和BCNT+H₂O的DOS图(e) $E=1$ eV/Å时BCNT+H₂O顶层局域DOS图

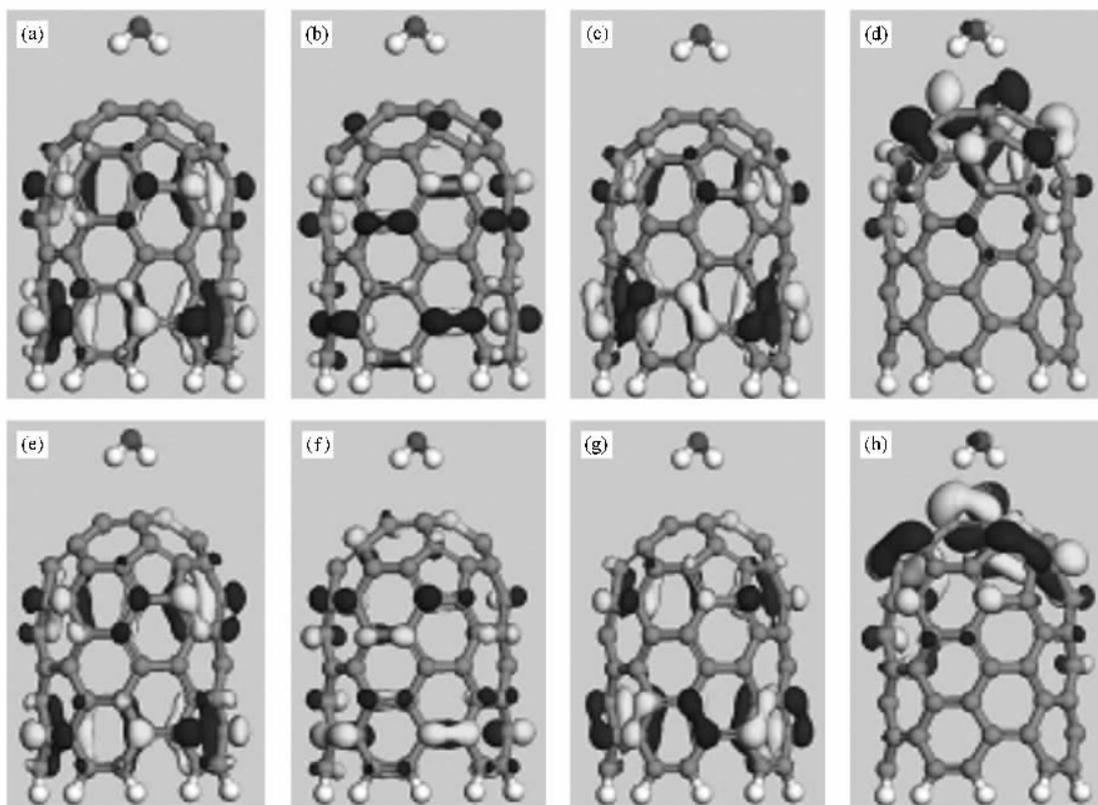


图3 BCNT+H₂O和CNT+H₂O的HOMO/LUMO电子密度分布图 (a)(b)和(e)(f)分别为 $E=0$ eV/Å下CNT+H₂O与BCNT+H₂O的HOMO/LUMO分布(c)(d)和(g)(h)分别为 $E=1$ eV/Å下CNT+H₂O与BCNT+H₂O的HOMO/LUMO分布

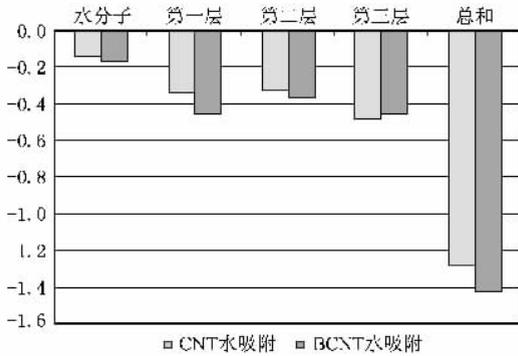


图4 Mulliken 电荷分析

4. 结 论

水分子吸附且不同构型 BCNT 和 CNT 的 DOS、HOMO/LUMO 及 Mulliken 电荷分布等的第一性原理计算发现, 加载 $E = 1 \text{ eV/\AA}$ 电场时, BCNT + H₂O 的 LUMO 明显不均匀而集中在其顶端附近, 相应的局域态密度峰大幅度地移到 E_f 处, 使该处 DOS 显著增加, 同时电子在体系顶端形成高密度的局域分布. 结果表明: BCNT + H₂O 比 CNT + H₂O 有更佳的场发射性能.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] de Heer W A , Chatelain A , Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [3] Choi W B , Chung D S , Kang J H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129
- [4] Chen Y , Shaw D T , Guo L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469
- [5] Gao R P , Pan Z W , Wang Z L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1757
- [6] Gao H , Mu C 2003 *J. of Appl. Phys.* **93** 5602
- [7] Kim C , Kim B , Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [8] Park N , Han S , Ihm J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125401
- [9] Akdim B , Duan X F , Pachter R 2003 *Nano Letters* **3** 1209
- [10] Maiti A , Andzelm J , Tanpipat N 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 02
- [11] Zhang G , Duan W H , Gu B L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2589
- [12] Li Z 2006 *Chemical Physics* **330** 417
- [13] Zhou Z , Gao X P 2006 *Carbon* **44** 939
- [14] Tang G Q , Jin S S , Wang H M 2007 *Acta Chim. Sin.* **23** 2776 (in Chinese) 唐国强、晋圣松、王红敏 2007 化学学报 **23** 2776]
- [15] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [16] Wang L D , Zhou J Q , Cao Q X *et al* 2003 *J. Mater. Sci. Technol.* **19** 371

First-principles study of electron field emission from the carbon nanotube with B doping and H₂O adsorption *

Chen Guo-Dong¹⁾ Wang Liu-Ding^{1)†} Zhang Jiao-Qiang²⁾ Cao De-Cai¹⁾ An Bo¹⁾ Ding Fu-Cai¹⁾ Liang Jin-Kui¹⁾

¹⁾ Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

²⁾ Department of Applied Chemistry , Northwestern Polytechnical University , Xi'an 710072 , China)

(Received 4 May 2008 ; revised manuscript received 26 May 2008)

Abstract

The electron field emission performance of CNT doped with one Boron atom and with one adsorbed H₂O molecular (BCNT + H₂O) was investigated through the calculations of density functional theory (DFT) in this paper. The results indicated that there is an atomic scale region of electron congregation near the top of BCNT + H₂O , and the electronic density of states (DOS) round the Fermi level is enhanced obviously. It is expected that BCNT + H₂O be suitable for the field emission of electrons , judging from the calculation results of DOS , HOMO/LUMO and Mulliken charge population.

Keywords : boron doped carbon nanotube , adsorption , density functional theory , electron field emission

PACC : 7125X , 3100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 50771082 and 60776822) and the Supported by Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University (Grant No. 200863).

† Corresponding author. E-mail : wangld@nwpu.edu.cn