

# 碳掺杂闭口硼氮纳米管场发射第一性原理研究<sup>\*</sup>

杨 敏 王六定<sup>†</sup> 陈国栋 安 博 王益军 刘光清

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2009 年 1 月 16 日收到 2009 年 2 月 5 日收到修改稿)

运用第一性原理研究了闭口硼氮纳米管(BNNT)顶层掺碳体系(C@BNNT)的电子场发射性能. 结果表明: 随外电场增强, C@BNNT 电子结构变化显著, 态密度(DOS)向低能方向移动, 碳原子的局域态密度(LDOS)在费米能级附近明显增大, 带隙、最高占据分子轨道(HOMO)最低未占据分子轨道(LUMO)能隙减小, 体系电荷移向帽端. DOS, HOMO/LUMO 及 Mulliken 电荷分析一致表明, 与 BNNT 相比, C@BNNT 电子场发射性能显著改善, 且 C@BN<sub>more</sub>NT 性能更优.

关键词: 碳掺杂, 硼氮纳米管, 电子场发射, 第一性原理

PACC: 7125X, 3100

## 1. 引 言

碳纳米管(CNT)自 1991 年被 Iijima 发现以来<sup>[1]</sup>, 因其优良的特性已在纳米电子学<sup>[2,3]</sup>、储氢<sup>[4,5]</sup>及复合材料<sup>[6]</sup>等领域显示出潜在的应用价值. 鉴于 CNT 的物理化学性质极大地依赖于管径与螺旋性<sup>[7,8]</sup>且难以在实验中按需合成, 因此制约着它在某些特殊场合的实际应用. 继 CNT 后人们成功地合成出硼氮纳米管(BNNT)<sup>[9]</sup>. 已有的理论和实验研究表明: BNNT 的禁带较宽以及物理化学性质几乎不依赖于管径, 因而表现出不同于 CNT 的诸多特性, 如室温下常为半导体或绝缘体<sup>[10,11]</sup>、高温抗氧化

等<sup>[12]</sup>. 这些独特的物理化学性能使 BNNT 在某些特殊领域的应用优于 CNT; 又掺杂体系 C@BNNT 的性质介于 CNT 与 BNNT 之间<sup>[13-15]</sup>. 但迄今为止, 少有 BNNT 与 C@BNNT 电子场发射的研究报道. 本文运用第一性原理系统地研究了两者的电子场发射性能.

## 2. 模型及计算方法

本文对顶层掺 C 的闭口(5,5)BNNT 进行电子场发射理论研究. 该体系帽端类似 C<sub>60</sub> 半球(四层共 30 个原子, B, N 原子各 15 个), 开口端用氢饱和以消除悬挂键对管端电子态的影响. 图 1(a)与(b)为 BNNT 模型, 图 1(c)和(d)为掺杂模型. 根据帽端 B,

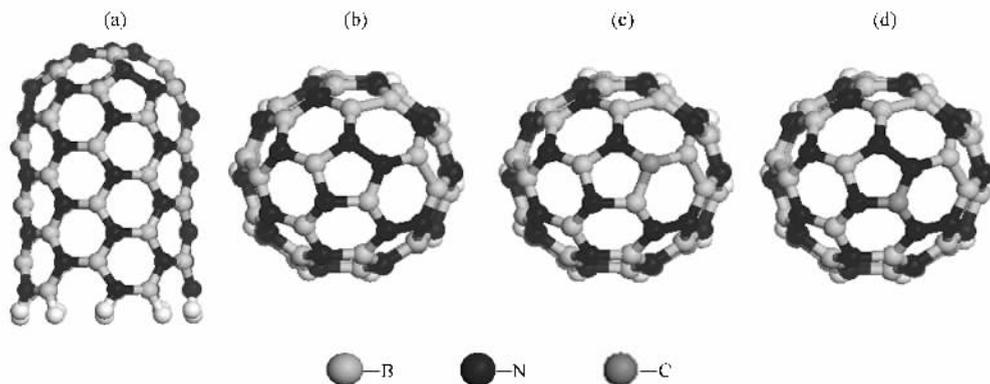


图 1 BNNT 及掺杂模型 (a)BNNT 主视图 (b)BNNT 俯视图 (c)C@BN<sub>more</sub>NT 俯视图 (d)C@BN<sub>more</sub>NT 俯视图

<sup>\*</sup> 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: Z200969)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wangld@nwpu.edu.cn

N 原子数不同,将掺杂体系分为  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  和  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$  ( $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  代表掺杂体系中 B 原子多于 N 原子,  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$  的意义类似) 两种模型。

运用密度泛函理论 (DFT) 为基础的 DMol3 量子化学程序进行计算,采用局域密度近似 (LDA) 下的 PWC 形式优化体系几何结构,使其处于基态构型 (共 100 个原子)。在体系能量计算中,交换关联势选择广义梯度近似 (GGA) 下的 PW91 形式,原子轨道展开采用双数值极化基组 (DNP) 基矢,截止半径选取  $4.5 \text{ \AA}$ 。

### 3. 分析及讨论

#### 3.1. 形成能

定义掺杂体系形成能<sup>[16]</sup>为 C 原子取代 BNNT

中 B 或 N 原子后形成  $C@BNNT$  所需要的能量,其表达式为

$$E_{\text{form}} = (E_{\text{doping}} - E_{\text{pure}}) - (E_{\text{C}} - E_{\text{X}}),$$

其中  $E_{\text{pure}}$ ,  $E_{\text{doping}}$  分别为掺杂前后体系的总能,  $E_{\text{C}}$ ,  $E_{\text{X}}$  分别为 C 原子与被取代原子的化学势,其值由块体材料总能对原子数取平均得到。计算得到  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  和  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$  的形成能分别为  $1.342 \text{ eV}$  和  $0.767 \text{ eV}$ 。

#### 3.2. 结合能

结合能反映体系的稳定性,能量越小,体系越稳定。表 1 给出了体系结合能随外加磁场  $E_{\text{add}}$  的变化。表 1 数据表明,三种体系结合能随  $E_{\text{add}}$  增大而减小,其稳定性依次递增。

表 1 体系结合能随  $E_{\text{add}}$  的变化

体 系	$E_{\text{add}} = 0.250 \text{ eV/\AA}$	$E_{\text{add}} = 0.375 \text{ eV/\AA}$	$E_{\text{add}} = 0.500 \text{ eV/\AA}$
	结合能/eV	结合能/eV	结合能/eV
BNNT	-631.348	-631.620	-632.020
$C@B_{\text{more}}\text{NNT}$	-632.357	-632.930	-633.930
$C@BN_{\text{more}}\text{NT}$	-628.580	-629.020	-629.790

#### 3.3. 电子结构分析

分析电子结构可深入研究各体系的场发射性能。本文主要计算三种体系的态密度/局域态密度 (DOS/LDOS)、带隙、最高占据分子轨道/最低未占据分子轨道 (HOMO/LUMO) 及 Mulliken 电荷分布。

##### 3.3.1. DOS/LDOS 与带隙

图 2 给出不同  $E_{\text{add}}$  下各体系的 DOS/LDOS,采用峰分离技术<sup>[17]</sup>确定的体系带隙见表 2。由表 2 可知,因 BNNT 具有半导体特性,带隙及费米能级  $E_{\text{F}}$  处的 DOS 随  $E_{\text{add}}$  变化幅度较小。随  $E_{\text{add}}$  增强,  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  与  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$   $E_{\text{F}}$  处的 DOS 分别增加约 137% 和 170%。特别地,  $E_{\text{add}}$  处于  $0.250\text{--}0.375 \text{ eV/\AA}$

范围,  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$   $E_{\text{F}}$  处的 DOS 变化显著,而当  $E_{\text{add}}$  在  $0.375\text{--}0.500 \text{ eV/\AA}$  时,  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$   $E_{\text{F}}$  处的 DOS 增幅偏大。根据图 2(a)–(c),加载外电场的共同特点是反键态峰位均朝低能方向移动,且电子占据反键态几率增加,带隙减小,体系共价性减弱,表现为  $C@BNNT$  的金属性增强,利于电子传输与转移,与 Kim 等<sup>[18]</sup>总结的规律相符。相同电场强度下,  $C@BN_{\text{more}}\text{NT}$  比  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  带隙略大,但其  $E_{\text{F}}$  处 DOS 约为  $C@B_{\text{more}}\text{NNT}$  的两倍。相比之下,前者更利于电子场发射,与文献<sup>[19]</sup>所得结论一致。如图 2(d)–(g)所示,掺杂体系帽端及 C 原子 LDOS 在  $E_{\text{F}}$  附近出现峰值,并随电场增强而靠近  $E_{\text{F}}$ ,即帽端和 C 原子对体系  $E_{\text{F}}$  处 DOS 影响显著。由图 2(h)可以

表 2 不同  $E_{\text{add}}$  下各体系  $E_{\text{F}}$  处 DOS 及带隙

体 系	$E_{\text{add}} = 0.250 \text{ eV/\AA}$		$E_{\text{add}} = 0.375 \text{ eV/\AA}$		$E_{\text{add}} = 0.500 \text{ eV/\AA}$	
	$E_{\text{F}}$ 处 DOS/ $\text{eV}^{-1}$	带隙系/eV	$E_{\text{F}}$ 处 DOS/ $\text{eV}^{-1}$	带隙系/eV	$E_{\text{F}}$ 处 DOS/ $\text{eV}^{-1}$	带隙系/eV
BNNT	5.138	4.544	4.457	4.381	4.421	4.000
$C@B_{\text{more}}\text{NNT}$	2.787	4.980	2.911	3.619	6.603	2.395
$C@BN_{\text{more}}\text{NT}$	4.614	5.388	11.920	4.245	12.452	3.674

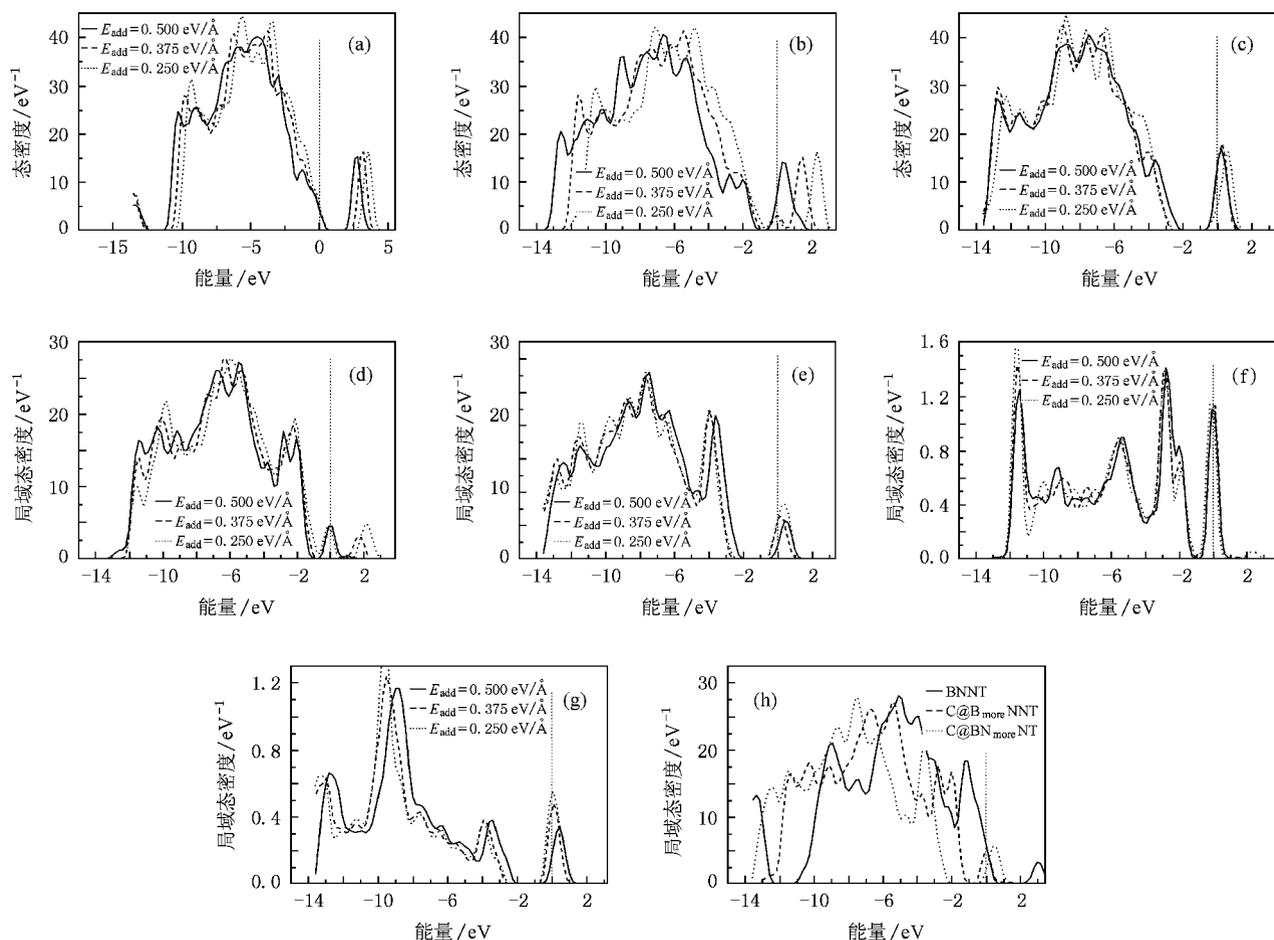


图2 不同  $E_{add}$  下各体系的 DOS 与 LDOS (a)BNNT 的 DOS (b) $C@B_{more}NNT$  的 DOS (c) $C@BN_{more}NT$  的 LDOS (d) $C@B_{more}NNT$  帽端的 LDOS (e) $C@BN_{more}NT$  帽端的 LDOS (f) $C@B_{more}NNT$  中 C 原子的 LDOS (g) $C@BN_{more}NT$  中 C 原子的 LDOS (h) $E_{add} = 0.500 \text{ eV/\AA}$  下三种体系帽端的 LDOS

看出,在  $E_{add} = 0.500 \text{ eV/\AA}$  时  $C@BNNT$  帽端 LDOS 在  $E_F$  附近出现弱峰,表明杂质态的引入可增大体系  $E_F$  处的 DOS.综上所述  $C@BN_{more}NT$  更利于电子场发射.

### 3.3.2. HOMO/LUMO 及其能隙

图3给出了三种体系在  $E_{add} = 0.500 \text{ eV/\AA}$  下的 HOMO/LUMO 分布.对于 BNNT,HOMO/LUMO 分别位于开口处与帽端,且 HOMO 聚集在 N 原子附近,而

LUMO 主要集中在 B—N 原子的成键方位,这与 Roohi 等<sup>[20]</sup>的结论相符.特别在  $C@BNNT$  体系中,HOMO/LUMO 均出现在帽端,与前者的 LUMO 分布规律相似.不同  $E_{add}$  下各体系的能隙(HOMO—LUMO)见图4(a).随  $E_{add}$  增加,能隙减小,有助于电子从 HOMO 跃迁至 LUMO.图4(b)给出了不同  $E_{add}$  下三种体系的有效功函数  $E_{eff}$  ( $E_{eff}$  定义为  $E_F$  与

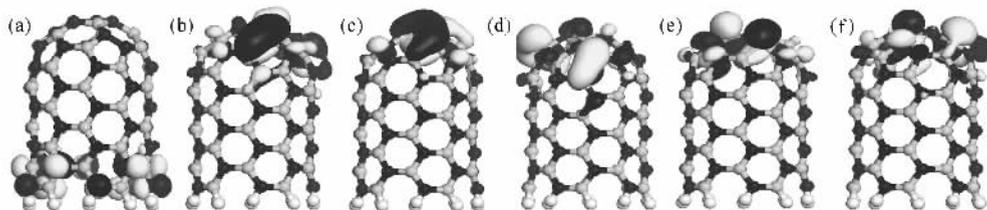


图3 体系在  $E_{add} = 0.500 \text{ eV/\AA}$  下的 HOMO/LUMO 分布 (a)与(b)分别为 BNNT 的 HOMO/LUMO 分布 (c)与(d)分别为  $C@B_{more}NNT$  的 HOMO/LUMO 分布 (e)与(f)分别为  $C@BN_{more}NT$  的 HOMO/LUMO 分布

LUMO 的能级差<sup>[21]</sup>), 在相同电场强度下, C@BN<sub>more</sub> NT 的能隙及  $E_{\text{eff}}$  最小, 非常利于电子跃迁并向真空

发射. C@B<sub>more</sub> NNT 的能隙及有效功函数随  $E_{\text{add}}$  增加几乎不变, 其内在机理有待深入研究.

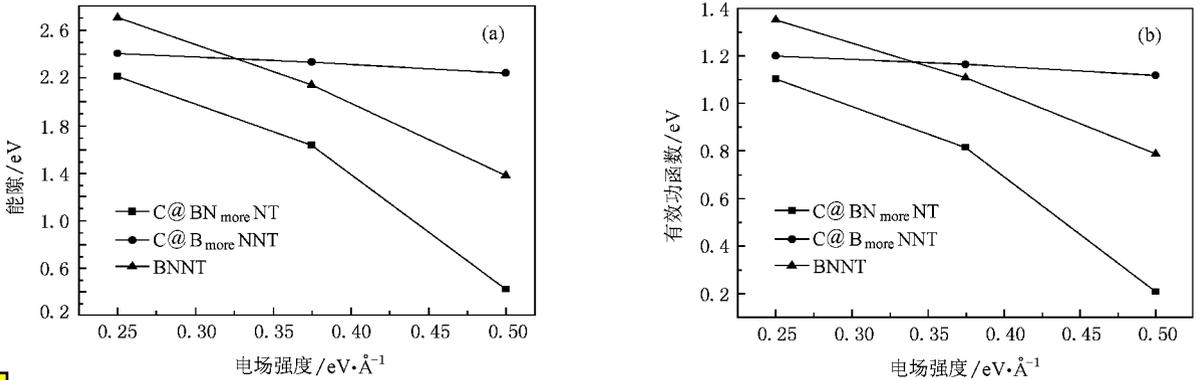


图 4 不同  $E_{\text{add}}$  下各体系的能系和有效功函数 (a)HOMO—LUMO (b) $E_{\text{eff}}$

### 3.3.3. Mulliken 电荷分析

表 3 是三种纳米管体系在不同  $E_{\text{add}}$  下帽端 Mulliken 电荷. 由该表可知, 随  $E_{\text{add}}$  增强, 体系中电子在帽端的聚集程度增加. 与 BNNT 相比,  $E_{\text{add}}$  较强时

C@BNNT 的聚集程度更高. 多余电子填充导带,  $E_{\text{F}}$  向高能端移动, 有助于降低表面势垒. 因此, Mulliken 电荷分布进一步说明 C@BNNT 比 BNNT 场发射性能更佳, 与文献 [19] 所得结论一致.

表 3 Mulliken 电荷分析

体系	$E_{\text{add}} = 0.250 \text{ eV/Å}$	$E_{\text{add}} = 0.375 \text{ eV/Å}$	$E_{\text{add}} = 0.500 \text{ eV/Å}$
	Mulliken 电荷/e	Mulliken 电荷/e	Mulliken 电荷/e
BNNT	-0.459	-0.571	-0.691
C@B <sub>more</sub> NNT	-0.492	-0.669	-0.852
C@BN <sub>more</sub> NT	-0.466	-0.565	-0.699

## 4. 结 论

运用第一性原理详细研究了顶层掺 C 的闭口 (5,5)BNNT 电子场发射性能. 结果表明: 随  $E_{\text{add}}$  增

强, 掺杂体系的  $E_{\text{F}}$  处 DOS 显著增大, 能隙及 HOMO—LUMO 明显减小,  $E_{\text{eff}}$  降低, Mulliken 电荷在纳米管帽端附近高度聚集. C@BNNT 改善了 BNNT 电子场发射性能, 且 C@BN<sub>more</sub>NT 性能更优.

[1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56  
 [2] Ouyang M, Huang J L, Lieber M 2001 *Science* **292** 702  
 [3] de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179  
 [4] Dillon A C, Jones K M, Bekkedahl T A, Kiang C H, Bethune D S, Heben M J 1997 *Nature* **386** 377  
 [5] Mpoumpakis G, Froudakis G E 2007 *Catalysis Today* **120** 341  
 [6] Hafner M M, J H, Rinzler A G, Colbert D T, Smalley R E 1996 *Nature* **384** 147  
 [7] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579  
 [8] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1804  
 [9] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, Crespi V H, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 1995 *Science* **269** 966  
 [10] Blase X, Rubio A, Louie S G, Cohen M L 1994 *Europhys. Lett.* **28** 335  
 [11] Rubio A, Corkill J L, Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081  
 [12] Suryavanshi A P, Yu M, Wen J, Tang C, Bando Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2527  
 [13] Terrones M, Romo-Herrera J M, Cruz-Silva E 2007 *Materials Today* **10** 5  
 [14] Li F, Xia Y Y, Zhao M W, Liu X D, Huang B D, Ji Y J, Song C 2006 *Phys. Lett. A* **357** 369

- [ 15 ] Guo C S , Fan W J , Chen Z H , Zhang R Q 2006 *Solid State Communications* **137** 549
- [ 16 ] Zhou J Z , Wang C Y 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 2706 ( in Chinese )  
[ 周俊哲、王崇愚 2005 科学通报 **50** 2706 ]
- [ 17 ] Chen G D , Wang L D , Zhang J Q , Cao D C , An B , Ding F C , Liang J K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7164 ( in Chinese ) [ 陈国栋、王六定、张教强、曹得财、安 博、丁富才、梁锦奎 2008 物理学报 **57** 7164 ]
- [ 18 ] Kim C , Kim B , Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [ 19 ] Chen G D , Wang L D , An B , Yang M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 254 ( in Chinese ) [ 陈国栋、王六定、安 博、杨 敏 2009 物理学报 **58** 254 ]
- [ 20 ] Roohi H , Bagheri S 2008 *Journal of Molecular Structure-Theochem.* **856** 46
- [ 21 ] Zhang L 2006 *Investigation on the Field Emission Properties of Carbon Nanotube* ( M. S. Thesis ) ( Changchun : Jilin University ) ( in Chinese ) [ 张 莉 2006 碳纳米管的场发射性质研究 ( 硕士学位论文 ) ( 长春 : 吉林大学 ) ]

## First-principles study on field emission of C-doped capped single-walled BNNT \*

Yang Min Wang Liu-Ding<sup>†</sup> Chen Guo-Dong An Bo Wang Yi-Jun Liu Guang-Qing

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

( Received 16 January 2009 ; revised manuscript received 5 February 2009 )

### Abstract

The electron field emission properties of C-doped capped single-walled BNNT ( C @ BNNT ) are investigated by first-principles study. The results show that with the increase of the applied electric field , the electronic structure of C @ BNNT changes significantly , the density of states ( DOS ) shifts towards the low energy position , the local density of states ( LDOS ) at the Fermi level increases dramatically , the energy gap between the lowest unoccupied molecular orbital ( LUMO ) and the highest occupied molecular orbital ( HOMO ) decreases drastically and the electrons congregate to the capped side. The investigations of DOS , HOMO/LUMO and Mulliken population analysis indicate that , compared with pristine BNNT , the field emission properties of C @ BNNT , especially of C @ BN<sub>more</sub>NT , are greatly improved.

**Keywords** : carbon atom doping , BNNT , electron field emission , first-principles

**PACC** : 7125X , 3100

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50771082 , 60776822 ) and the Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University , China ( Grant No. Z200969 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : wangld@nwpu.edu.cn