

碳纳米锥电子场发射的第一性原理研究*

王六定^{1)†} 陈国栋¹⁾ 张教强²⁾ 杨 敏¹⁾ 王益军¹⁾ 安 博¹⁾

1) 西北工业大学应用物理系, 西安 710129)

2) 西北工业大学应用化学系, 西安 710129)

(2009 年 3 月 22 日收到, 2009 年 4 月 1 日收到修改稿)

运用第一性原理研究了不同锥角和结构的碳纳米锥 (CNC) 电子场发射性能. 结果表明: 随外加电场 (E_{add}) 增强, CNC 电子结构变化显著, 费米能级 (E_f) 处态密度 (DOS) 明显增大; 带隙减小; 体系电荷移向尖端. DOS, HOMO/LUMO 及 Mulliken 电荷分析表明: CNC 的电子场发射性能除依赖于尖端结构外, 很大程度上还取决于锥角大小. 特别顶层 6 个原子的 CNC₃ 和 CNC₄ 场发射性能更优.

关键词: 碳纳米锥, 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^[1], 因其优良的物理化学特性已在纳米电子学^[2,3]、储氢^[4,5]及功能复合材料^[6]等领域具有重要的学术价值和潜在的应用前景. 鉴于 CNT 的性质主要受其管径、螺旋性及端部形状等几何条件^[7,8]影响且难以在实验中按需合成, 因而严重制约着它在某些特殊场合的实际应用. 继 CNT 后人们成功地制备出 CNC^[9]. 与半球形端部的 CNT 相比, CNC 尖部曲率半径非常小, 用其制作的 STM/AFM 探针有望获得比 CNT 探针更高的分辨率. 近年来, 已有 CNC 的理论研究结果发表, 如 Shenderova 等人分别用 Brenner 势与紧束缚 (TB) 方法分析了 CNC 的构形与电子特性^[10]. Jordan 通过 Brenner 势的分子动力学研究了微压头作用下 CNC 尖部形变^[11]. Charlier 基于量子化学方法讨论了 CNC 的电子结构^[12]等. 总体而言, 有关 CNC 研究的广度与深度极其有限, 但人们毕竟对 CNC 的电学特性与微结构有了初步认识. 特别, 目前在研究闭口纳米管时, 端部多采用半球状富勒烯封闭^[13,14]. 事实上, CNT 的端部结构是多种多样的, 其中较常见的一类属锥形结构 (称为 CNC). 强调指

出的是: 迄今少有 CNC 电子场发射的研究报道. 正是在这样的背景下, 本文运用第一性原理研究了不同锥角 CNC 的几何与电子结构特点, 总结影响电子场发射的若干重要规律.

2. 模型及计算方法

本文研究所用锥角分别为 38.9° 和 83.6° 的 CNC 如图 1 所示. 根据锥角和几何结构不同, 将 CNC 体系分为 CNC₁, CNC₂, CNC₃, CNC₄ 四类.

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 LDA 下的 PWC 形式优化体系几何结构. 在体系能量计算中, 交换关联势选取 GGA 下的 PW91 形式. 原子轨道展开采用 DNP 基组, 截止半径为 4.5 \AA .

3. 分析及讨论

3.1. 结合能

结合能反映体系的稳定性. 能量越小, 体系越稳定. 由表 1 可知体系结合能随 E_{add} 增大而减小, 表明体系稳定性增加.

* 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

表 1 不同 E_{add} 下 CNC 体系结合能

	结合能/eV			
	$E = 0.000 \text{ eV/\AA}$	$E = 0.375 \text{ eV/\AA}$	$E = 0.500 \text{ eV/\AA}$	$E = 1.000 \text{ eV/\AA}$
CNC ₁	-659.689	-661.227	-662.547	-675.104
CNC ₂	-693.657	-697.816	-702.068	-738.337
CNC ₃	-539.924	-543.466	-546.832	-573.147
CNC ₄	-706.347	-708.750	-711.461	-738.341

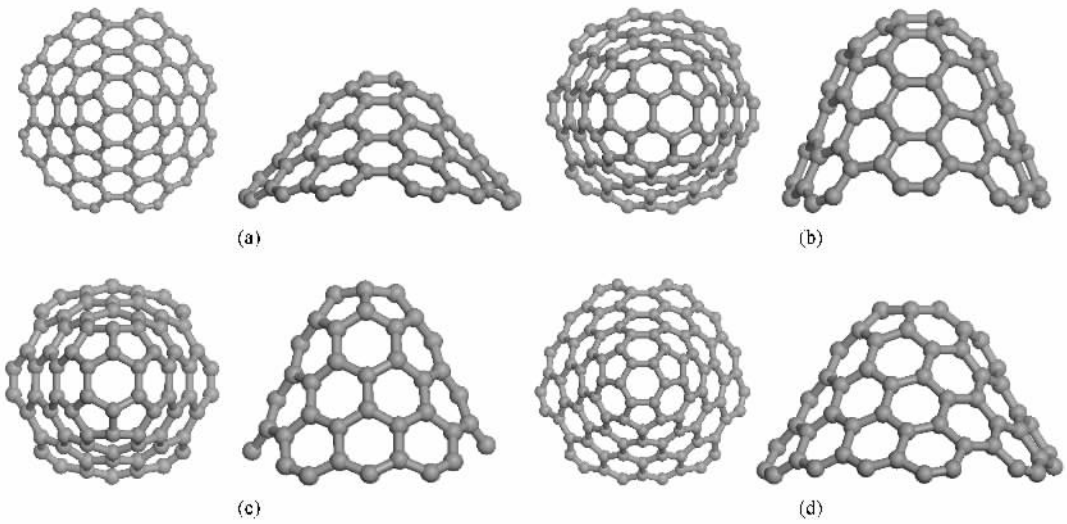
3.2. 电子结构分析

为进一步从电子结构出发讨论 CNC 体系的场致发射,计算出不同外电场下的 DOS, HOMO/LUMO 分布,见图 2 和图 3。

利用峰分离技术^[14],由图 2 确定的 E_f 处 DOS 及两邻近峰位间距(即带隙)见表 2。图 2 与表 2 反映了 CNC 体系在加载不同 E_{add} 下 E_f 处 DOS 与带隙的变化规律。随 E_{add} 增加,一方面 DOS 整体向低能端移动,相应的反键态峰位更靠近 E_f ,表明电子

占据反键态概率增大,这与 Kim^[15]总结的规律相符;另一方面 E_f 处的 DOS 不断增大,可供转移和场发射的电子数目增多。带隙随 E_{add} 增加显著减小(见表 2)。换言之, E_{add} 使体系成键的共价性逐渐减弱,金属性依次增强,显著地改善了电子在 E_{add} 下的转移和重新分布,非常有利于电子场发射^[15]。表 2 数据表明:在相同 E_{add} 下,CNC₃ 和 CNC₄ 的 E_f 处 DOS 较大而带隙减小。综合分析可知:后两类 CNC 电子场发射性能优于前两类。

图 3 给出 $E_{\text{add}} = 0.500 \text{ eV/\AA}$ 时 CNC₃ 和 CNC₄ 的

图 1 四种不同碳纳米锥的结构图 (a)(b)(c)(d)分别为 CNC₁, CNC₂, CNC₃, CNC₄ 的俯视图和主视图表 2 不同结构碳纳米锥 E_f 处 DOS 及带隙

	$E = 0.000 \text{ eV/\AA}$		$E = 0.375 \text{ eV/\AA}$		$E = 0.500 \text{ eV/\AA}$		$E = 1.000 \text{ eV/\AA}$	
	DOS, E_f	带隙	DOS, E_f	带隙	DOS, E_f	带隙	DOS, E_f	带隙
CNC ₁	123.722	0.129	268.057	0.089	424.626	0.040	482.561	0.033
CNC ₂	133.003	0.130	416.198	0.127	526.250	0.110	581.299	0.061
CNC ₃	179.674	0.126	302.381	0.090	480.251	0.059	494.617	0.029
CNC ₄	178.885	0.100	415.837	0.057	585.210	0.040	669.595	0.030

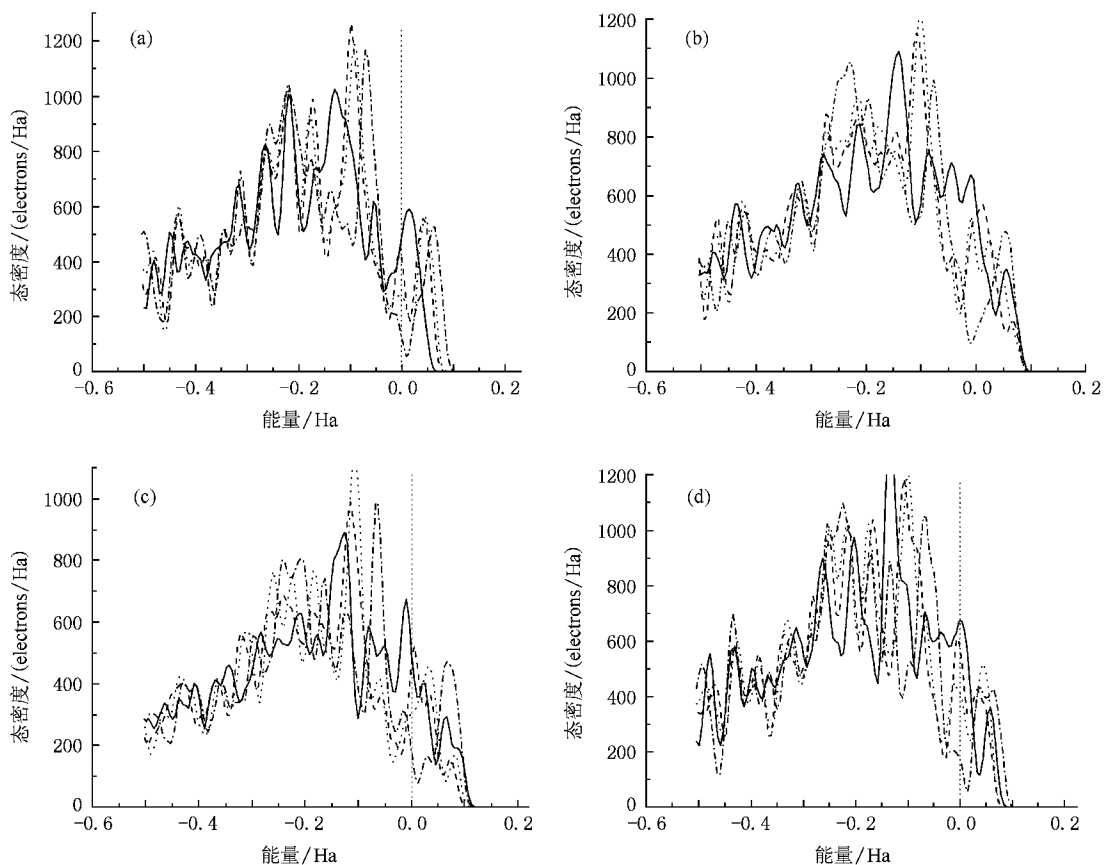


图2 不同 E_{add} 下 CNC 体系的 DOS (— $E = 1.000 \text{ eV/\AA}$; --- $E = 0.500 \text{ eV/\AA}$; $E = 0.375 \text{ eV/\AA}$; -·-· $E = 0.000 \text{ eV/\AA}$). $1 \text{ Ha} = 27.21 \text{ eV}$ (a)(b)(c)(d) 分别对应 CNC_1 , CNC_2 , CNC_3 , CNC_4

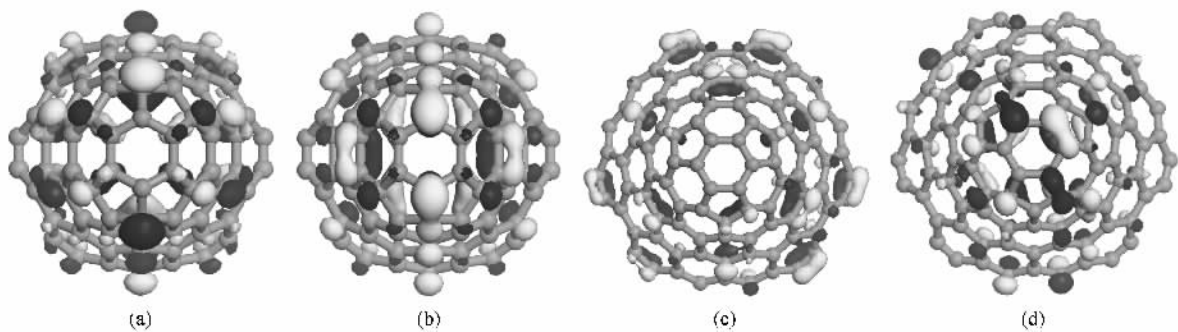


图3 $E_{\text{add}} = 0.500 \text{ eV/\AA}$ 时 HOMO/LUMO 分布 (a)(b) 和 (c)(d) 分别为 CNC_3 和 CNC_4 的 HOMO/LUMO 分布

HOMO/LUMO 分别聚集在其开口端与尖端(其他情况类似).特别,HOMO 位于 C 原子附近,而 LUMO 除小部分在 C 原子周围外,绝大部分处在 C—C 原子的成键方位,这与 Roohi 等人所得结论相符^[16].应当指出 CNC_3 的 HOMO/LUMO 分布高度对称.4 类 CNC 的 HOMO/LUMO 分布共同特点是:随 E_{add} 增强,LUMO 主要朝尖端移动,表明电子易于聚集在 CNC

的顶部并向真空发射.

图4 是不同 E_{add} 下各种 CNC 体系顶部四层原子的 Mulliken 电荷分布.由图可知, E_{add} 愈强,电子在尖端的聚集程度愈大.除多余电子填充导带外, E_{f} 还向高能端移动,两者均有利于降低表面势垒.因此,Mulliken 电荷分析同样表明 CNC_3 和 CNC_4 的电子场发射性能更优.

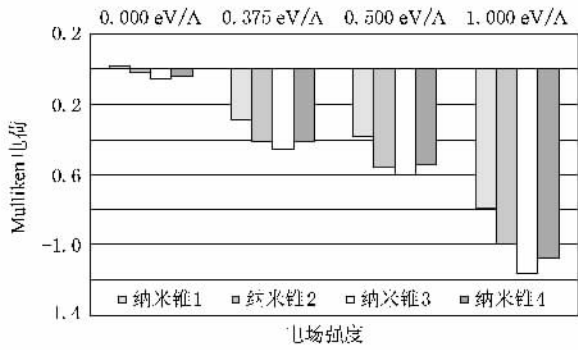


图4 Mulliken 电荷分析

4. 结 论

运用第一性原理详细研究了不同锥角与尖端几何结构的 CNC 电子场发射性能. 结果表明: 随 E_{add} 增强, 所有体系 E_f 处的 DOS 和费能隙分别增大与减小、HOMO/LUMO 变化显著、Mulliken 电荷高度聚集在尖端附近, 尤其 CNC₃ 和 CNC₄ 的电子场发射性能更优. 因此, 为提高 CNC 的电子场发射性能, 关键在于通过优化制备工艺严格控制尖端的锥角大小及其几何结构等.

- [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 (London)* **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] Ge M , Sattler K 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 192
- [10] Shenderova O A , Lawson B L , Areshkin D 2001 *Nanotechnology* **12** 191
- [11] Jordan S P , Crespi V H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255504
- [12] Fletcher R , Reeves C 1964 *Comput. J.* **7** 149
- [13] Cheng 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]
- [14] Cheng G D , Wang L D , An B , Yang M , Cao D C , Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏、曹得财、刘光清 2009 物理学报 **58** 1190]
- [15] Kim C , Kim B , Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [16] Roohi H , Bagheri S 2008 *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* **856** 46

First-principles study on field emission properties of carbon nanocone^{*}

Wang Liu-Ding^{1)†} Chen Guo-Dong¹⁾ Zhang Jiao-Qiang²⁾ Yang Min¹⁾ Wang Yi-Jun¹⁾ An Bo¹⁾

¹ *Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*

² *Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China*

(Received 22 March 2009 ; revised manuscript received 1 April 2009)

Abstract

The first-principles calculation was performed to study the electron field emission properties of carbon nanocones (CNC) with different cone angles and geometrical structures. The results show that with the increase of the applied electric field (E_{add}), the electronic structure of CNC changes significantly, the density of states (DOS) shifts towards to low energy position. Especially, DOS at E_f increases and the pseudogap decreases respectively, and a majority of electrons congregate at the close end. The investigation of DOS, HOMO/LUMO and Mulliken population analysis indicates that CNC3 and CNC4 are very suited for electron field emission.

Keywords : carbon nanocone, electron field emission, first-principles

PACC : 7125X, 3100

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

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