

# 镜像势对碳纳米管阵列场发射特性的影响<sup>\*</sup>

何春山<sup>1)</sup> 王伟良<sup>1)</sup> 陈桂华<sup>2)</sup> 李志兵<sup>1)†</sup>

1) 中山大学物理科学与工程技术学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

2) 东莞理工学院电子工程学院, 东莞 523808)

(2008 年 12 月 17 日收到, 2009 年 3 月 25 日收到修改稿)

采用多尺度量子化学方法模拟了碳纳米管阵列的场发射特性. 碳纳米管镜像势的作用可以等效地用原子尺寸的理想金属球的镜像势来代替. 模拟计算结果表明, 考虑了镜像势作用后的碳纳米管阵列发射电流密度比没有考虑镜像势的结果增大了约 6 倍.

关键词: 镜像势, 碳纳米管, 场致发射

PACC: 7115M, 7115J

## 1. 引 言

碳纳米管作为一种新型的纳米材料, 具有优秀的场致发射性能, 被认为是最有可能实现工业应用的纳米材料之一. 目前, 碳纳米管场致电子发射已经应用到平板显示<sup>[1]</sup>和分子探测技术<sup>[2]</sup>等方面, 可以用来做中高亮度电子显微镜的电子源<sup>[3]</sup>以及用于平行电子束平板印刷技术方面<sup>[4]</sup>. 碳纳米管具有巨大的长径比, Fowler-Nordheim 理论<sup>[5]</sup>认为, 场致电子发射的物理机制是在外加电场的作用下, 碳纳米管尖端的局域电场显著增强(场增强因子  $\beta$  被定义为局域电场与外加电场之比), 电子在强电场作用下隧穿表面势垒而发射出去. 场增强因子与碳纳米管的几何结构(如长径比、单壁或多壁、开口或闭口等)有关. 与热电子发射不同, 场致电子发射不需要供给固体内的电子额外的能量, 而是靠很强的外部电场来压制物体表面的真空势垒, 使势垒的高度降低、宽度变窄. 当势垒的宽度与电子波长相比拟时, 电子的隧道效应就变得重要而明显, 从而产生比较强的发射电流.

我们最近模拟的计算结果表明<sup>[6,7]</sup>, 碳纳米管尖端和管壁的电荷积聚可以有效地改变尖端真空势垒的形状(势垒高度降低), 从而改变碳纳米管的电子场致发射特性.

单根碳纳米管的发射电流有限, 将许多的单根碳纳米管排列成一个二维碳纳米管阵列可以有效地增加发射电流. 然而, 碳纳米管阵列密度越大, 碳纳米管越长, 相互之间的屏蔽效应也就越强, 从而降低阵列中单根碳纳米管的发射电流. 另一方面, 增大碳纳米管之间的距离, 又会减小单位面积的碳纳米管数量, 因此碳纳米管阵列的发射电流密度会减少. 我们最近采用多尺度量子化学计算模拟结果表明<sup>[8]</sup>, 当管间距为碳纳米管长度的 2 到 3 倍时, 碳纳米管阵列发射的电流密度最大.

此外, 镜像势对碳纳米管和碳纳米管阵列的场致电子发射性能也有重要的影响. 由于表面镜像态的作用, 碳纳米管的场发射特性受到影响<sup>[9]</sup>.

本文首先简要介绍多尺度的量子力学与分子力学耦合<sup>[10]</sup>的计算方法以及镜像势对单根碳纳米管场致电子发射的影响, 最后将镜像势的作用应用到碳纳米管阵列的场致发射研究中.

## 2. 多尺度量子力学与分子力学耦合方法

碳纳米管的长度一般达微米量级, 包含的原子数在  $10^5$  以上. 电子的发射主要是尖端区的电子通过量子隧道效应透射出去, 因此包含尖端的这一部分碳纳米管要用量子力学方法进行处理. 靠近基底

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 30674182)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB935501)资助的课题.

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

部分的碳纳米管主要通过富余电荷的库仑势影响电子的发射,在计算这一部分的电荷分布时还考虑了碳纳米管的能带结构,因此把这一部分的处理方法称作基于经典分子力学的半经典方法.这两部分之间的衔接则由碳纳米管轴向的富余电荷分布的连续性条件给出.由于量子区所包含的原子数仍然很多,无法一次性地用量子力学方法计算,于是我们采用了文献 [11] 提出的分而治之方法,把体系分成若干个互相重叠的子体系,某一子体系的局域电荷密度通过对该子体系进行模拟计算得到,而各子体系则通过一个公共的化学势联系在一起.利用电子自由度局域化的概念,分而治之的方法使计算量正比于体系的总原子数,实现了电子结构的线性尺度计算,打破了大体系量子力学计算的瓶颈.实际模拟计算中,量子区被分成一个个小的区域,每个小区域包含 40 个碳原子.当需要计算某个小区域的电荷分布时,取该区域上下相邻的两个小区域作为缓冲区,并用氢原子饱和缓冲区两端的悬挂键,然后用 MOPAC 量化软件对这个小系统进行计算.程序开始时,预先给定整根碳纳米管沿轴向的初始电荷分布,然后在外加电场的的作用下计算出新的电荷分布,再用这个新的电荷分布作为下一轮计算的初始电荷分布.不断地进行迭代计算,最后得到电荷沿碳纳米管轴向稳定分布的自洽结果.

假设碳纳米管的每个小体系在外加电场作用下所感受到的电场基本上是均匀的,模拟计算一个孤立小系统在不同均匀电场下的电荷分布,把所得的数据做成一个数据表格.在计算整根碳纳米管的电荷分布时,根据碳纳米管中的每个小子系统的实际电场(外加场、富余电荷和其他镜像电荷所产生电场的叠加),从已有的数据表格中直接读出电荷分布.这种方法可以大大提高计算速度,而且可以将碳纳米管的量子计算区扩展到几乎整根管上,使得处理计算量更大的碳纳米管阵列成为可能 [12].

### 3. 场致电子发射电流的计算

单壁碳纳米管的真空势垒高且厚,电子一般只能从碳纳米管尖端的第一层原子通过量子隧穿的方式出射,其特征隧穿概率  $T$  可由 Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) 近似公式得出,

$$T = \exp \left[ - \frac{2}{\hbar} \int \sqrt{2m[U(z) - E_F]} dz \right], \quad (1)$$

式中  $U(z)$  是电子出射时感受到的势垒,  $E_F$  是碳纳米管的费米能,等于碳纳米管衬底的费米能级 ( $-5.08 \text{ eV}$ ). WKB 方法适用于纯平无限大金属平面在温度为  $0 \text{ K}$  时的场发射,而碳纳米管场发射电子处在其内部时,横向方向受约束,与平面的发射情况不同.

对于开口碳纳米管,悬挂键是用氢原子来饱和的,所以第一层原子是氢原子;由于平行于管轴方向的势垒最薄,电子的出射概率最大,因此计算真空势垒时,本文采用穿过某一氢原子且平行管轴方向的静电势随管间距的变化来模拟.计算发射电流时,过尖端的氢原子(各个氢原子是对称分布的)作一平行于管轴的直线,求出这条直线上的势能分布.用 WKB 近似求出电子经过这个势垒的特征隧穿概率并乘以碰壁数,再乘以尖端氢原子的富余电荷数即可得到单壁碳纳米管的发射电流,即

$$I = \nu q_{\text{exc}} T. \quad (2)$$

这里  $q_{\text{exc}}$  是第一层原子的富余电荷数; $\nu$  是碰撞频率(电子单位时间碰撞势垒的次数),可以由  $E_k(\pi^*)/h$  估算得到,  $E_k(\pi^*)$  是  $\pi^*$  电子的平均动能,  $\nu \approx 10^{14} \text{ Hz}$ .

### 4. 镜像势对单根碳纳米管场致发射的影响

如果将一个试探电荷靠近碳纳米管尖端的原子,则碳纳米管尖端区的富余电荷总数基本保持不变,但电荷分布会发生变化,试探电荷与尖端原子的电荷之间的关联将变得很重要,需要用量子多体理论来处理.我们用多尺度量子力学与分子力学耦合方法分别对手征属性为  $(7,0)$   $(4,4)$   $(5,5)$  的开口和闭口碳纳米管的这种效应进行了计算.结果表明,试探电荷对碳纳米管尖端的影响与外加电压和电子的发射点及碳纳米管的手征结构都没有关系,而且可以等效地用一个理想的原子尺寸的金属球的镜像势来描述 [13]. 势函数的表达式为

$$W(z) = - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{\chi(z^2 - r^2)}, \quad (3)$$

式中  $z$  为试探电荷离开碳纳米管尖端的距离; $r$  为金属球的半径,对于开口管,  $r = 0.04 \text{ nm}$ ,对于闭口管,  $r = 0.08 \text{ nm}$ .这样,在用 WKB 方法计算碳纳米管场发射隧穿电流时就可以用这个镜像势对原来的真空势垒作修正.

## 5. 镜像势对碳纳米管阵列场致发射的影响

手征属性为 (5, 5) 的单壁开口碳纳米管阵列的场致电子发射如图 1 所示. 垂直地安置在阴极表面上的所有单壁碳纳米管构成一个二维的正方形阵列<sup>[12]</sup>. 理论上, 碳纳米管阵列充满整个平面.

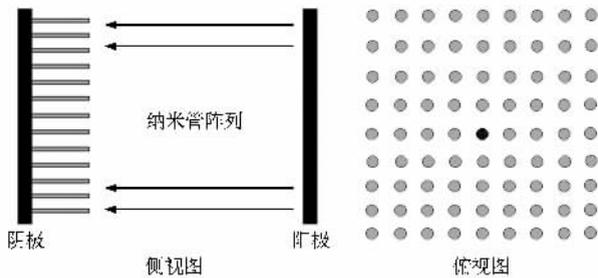


图 1 (5, 5) 单壁碳纳米管场致电子发射示意图 图中的箭头表示外场, 垂直地安置在阴极表面上的所有单壁碳纳米管构成一个二维的正方形阵列

假设所有的碳纳米管都是全同的, 所以只需要对处在其他碳纳米管作用下的某一单根碳纳米管进行模拟计算, 而它的场发射性质与处在同一环境下的其他碳纳米管的性质完全一样. 外加电场时, 阵列中的所有碳纳米管都会带上电荷, 所以碳纳米管间会有库仑势互相影响. 在模拟计算开始时, 给定阵列中单根碳纳米管的电荷初始分布, 在后面的循环计算过程中, 会对碳纳米管之间的库仑相互作用加以考虑, 到最后迭代结果收敛时, 单根碳纳米管上的电荷分布已经包含了其他碳纳米管对它的影响.

计算中采用迭代过程如下: 第一步, 模拟计算出一根碳纳米管上的电荷分布, 则其他碳纳米管上的电荷分布也与之相同. 第二步, 计算出其他所有碳纳米管上的电荷及其衬底上的镜像电荷对某一根碳纳米管势能的贡献. 第三步, 根据新的势能重复第一步, 直到碳纳米管上的电荷不再变化.

为了研究碳纳米管间距对管阵列场致发射性能的影响, 我们模拟了碳纳米管阵列在外加电场为  $E_{\text{appl}} = 12 \text{ V}/\mu\text{m}$  时, 穿过某一氢原子且平行管轴方向上的静电势  $U$  随管间距  $z$  的变化, 结果如图 2 所示. 计算中, 碳纳米管长度  $L = 1 \mu\text{m}$ , 图中势垒曲线为未考虑出射电子镜像势修正的情形, 由上到下分别对应管间距为 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.2, 2.25, 2.5  $\mu\text{m}$ .

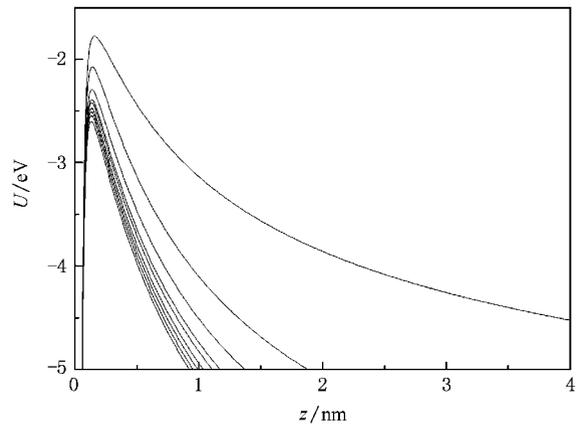


图 2 未考虑出射电子镜像势修正情况下, 真空势垒曲线随管间距的变化

从图 2 可以看出, 真空势垒随管间距增大而下降. 管间距越大, 管与管之间的屏蔽效应减弱, 施加到单根碳纳米管上的有效电场增大, 从而降低了碳纳米管的真空势垒.

考虑到出射电子镜像势的影响后, 真空势垒曲线随管间距的变化如图 3 所示.

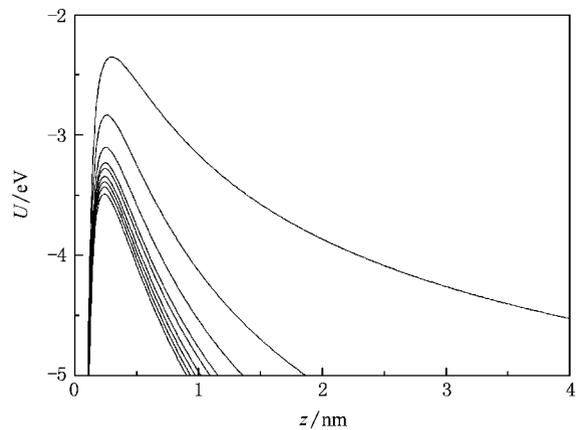


图 3 考虑出射电子镜像势修正情况下, 真空势垒曲线随管间距的变化

与未考虑镜像势修正的图 2 相比, 从图 3 可以看出, 所有相应管间距的势垒曲线都有明显的下降. 为便于对比, 图 4 将管间距为 2.5  $\mu\text{m}$  的两种势垒曲线一并给出, 其中实线是未考虑镜像势的情况, 虚线是考虑了镜像势之后的修正曲线. 根据 WKB 理论, 考虑镜像势后的碳纳米管发射电流将增强.

对于碳纳米管阵列, 有意义的不是单根管发射的电流强度, 而是单位面积的电流强度, 即管阵平均电流密度. 图 5 是根据图 2 和图 3 的真空势垒曲线

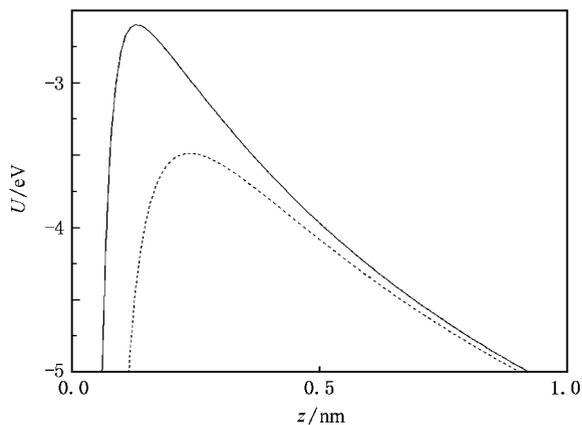


图4 管间距为  $2.5 \mu\text{m}$  的两种势垒曲线 实线为未考虑镜像势,虚线为考虑了镜像势

由 WKB 近似方法所计算出来的平均电流密度.

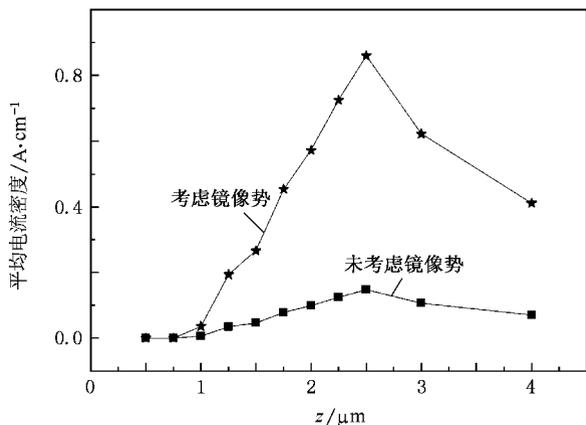


图5 碳纳米管阵列平均电流密度随管间距的变化

如上所述,管间距的增大降低了碳纳米管的真

空势垒,使得单根碳纳米管电子隧穿概率增加,因而出射电流增加,但另一方面,单位面积的碳纳米管数量也因管间距的增大而减少,因此平均电流密度与管间距的关系曲线呈现先上升后下降的变化趋势.当管间距足够大时,电流密度随管间距的平方下降.从图5可以看出,碳纳米管阵列的平均电流密度在管间距为  $2.5 \mu\text{m}$ (即管长的2.5倍)时达到最大值.考虑了镜像势的作用后,曲线的变化特征与未考虑镜像势前一致,但平均电流密度都增强到了之前的6倍左右.

## 6. 结 论

本文主要研究了出射电子镜像势对碳纳米管阵列场致电子发射的影响.用量子力学与分子力学耦合的计算方法模拟了碳纳米管阵列的场致电子发射特性.考虑了镜像势的影响后,迭代计算可以有效地收敛.结果表明,碳纳米管阵列中的单根碳纳米管的出射电子镜像势仍然可以等效地用一个理想金属球的镜像势来修正.出射电子镜像势总体上降低了碳纳米管阵列的真空势垒,考虑了镜像势的影响后,碳纳米管阵列的场致电子发射密度最大值出现的位置仍然处于管间距为管长的2.5倍处,但碳纳米管阵列发射电流密度较未考虑镜像势时增强了约6倍.实际使用的场发射平板显示器都可看成是由碳纳米管阵列构成,因此对碳纳米管阵列的场发射特性进行深入全面的研究,有助于场发射平板显示技术的成熟与市场化推进.

- [1] Ma Y P, Shang X F, Gu Z Q, Li Z H, Wang M, Xu Y B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6701 (in Chinese) [马燕萍、尚学府、顾智企、李振华、王 森、徐亚伯 2007 物理学报 **56** 6701]
- [2] Chang H, Lee J D, Lee S M, Lee Y H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3863
- [3] de Jonge N, Lamy Y, Schoots K, Osterkamp T H 2002 *Nature* **420** 393
- [4] Semet V, Binh V T, Vincent P, Guillot D, Teo K B K, Chhowalla M, Amaratunga G A J, Milne W I, Legagneux P, Pribat D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 343
- [5] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. Roy. Soc. London A* **119** 173
- [6] Li Z B, Xu N S, Deng S Z, Zheng X, Chen G H 2004 *Physics* **33** 705 (in Chinese) [李志兵、许宁、少芝、郑 晓、陈冠华 2004 物理 **33** 705]

- [7] Peng J, Li Z B, He C S, Deng S Z, Xu N S, Zheng X, Chen G H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235106
- [8] Chen G H, Wang W L, Peng J, He C S, Deng S Z, Xu N S, Li Z B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195412
- [9] Mayer A, Chung M S, Kumar N, Weiss B L, Miskovsky N M, Cutler P H 2007 *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** 109
- [10] Zheng X, Chen G H, Li Z B, Deng S Z, Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803
- [11] Yang W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 1438
- [12] Chen G H 2008 *Ph. D. Dissertation* (Guangzhou: Sun Yat-Sen University) (in Chinese) [陈桂华 2008 博士学位论文(广州:中山大学)]
- [13] Wang W L, Peng J, Chen G H, Deng S Z, Xu N S, Li Z B 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 034306

# Image potential effect on field emission from arrays of carbon nanotubes<sup>\*</sup>

He Chun-Shan<sup>1)</sup> Wang Wei-Liang<sup>1)</sup> Chen Gui-Hua<sup>2)</sup> Li Zhi-Bing<sup>1)†</sup>

1 *State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*

2 *School of Electronic Engineering, Dongguan University of Technology, Dongguan 523808, China*

( Received 17 December 2008 ; revised manuscript received 25 March 2009 )

## Abstract

A multi-scale quantum chemistry method is used to study field emission from arrays of carbon nanotubes. The image potential is effectively given by the image potential of an ideal metal sphere with atomic size. When the image potential is included, the field emission current density is 6 times stronger than the results without considering the image potential.

**Keywords** : image potential, carbon nanotube, field emission

**PACC** : 7115M, 7115J

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10674182 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2007CB935501 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail :stslzb@mail.sysu.edu.cn