

分层掺 B 和吸附 H₂O 碳纳米管的结构稳定性 及电子场发射性能*

王益军^{1)2)†} 王六定¹⁾ 杨 敏¹⁾ 刘光清¹⁾ 严 诚³⁾

1)(西北工业大学理学院,西安 710129)

2)(咸阳师范学院物理与电子工程学院,咸阳 712000)

3)(北方夜视技术股份有限公司,西安 710065)

(2009 年 8 月 19 日收到;2009 年 10 月 30 日收到修改稿)

运用基于第一性原理的密度泛函理论,系统研究了处于外电场中分层掺 B 并吸附不同数目 H₂O 碳纳米管体系的结构稳定性和电子场发射性能. 研究表明:第 3 层掺 B 并吸附 5 个 H₂O 的 B₃CNT + 5H₂O 体系结构最稳定,管帽处 Mulliken 电荷最密集,尤其与单独掺 B 的 B₃CNT 和单独吸附 H₂O 的 B₃CNT + 5H₂O 相比,其 Fermi 能级处态密度分别增加 20% 和 33%,故前者具有优异的电子场发射性能.

关键词: 碳纳米管, B 掺杂, 水吸附, 电子场致发射

PACC: 7125X, 3120J, 7115M

1. 引 言

由于高的长径比和优异的电学性能,碳纳米管(carbon nanotubes, 简称 CNTs)已成为电子场致发射器件的关键材料^[1-4]. 然而,迄今尚未实现产业化,其根本原因是发射电流不稳定以及发射点密度较低. 因此,优化出结构最稳定、场发射性能最佳的理论模型,对指导 CNTs 薄膜的制备以及后期封装电子发射器件非常必要.

对 CNTs 进行掺杂和吸附处理可有效改善其微观结构与电子场发射性能^[5-15]. 实验已证实:掺 B 后 CNTs 电子场发射的开启电压和功函数降低^[5,7], Fermi 能级(Fermi energy level, 简称 E_F)处态密度(the density of states, 简称 DOS)增加^[6]. 与此相反,Chan 等^[8]认为掺 B 对 CNTs 的场致发射产生负面影响. Terrones 等^[7]研究表明,很难将 B 掺杂在管壁 C 的六角框架中,否则会引起结构不稳定. 此外,管帽处 H₂O 吸附是稳定 CNTs 几何结构并改善其场致发射性能的另一重要途径^[9-11]. 受掺杂位置与吸

附 H₂O 数目的影响,CNTs 有时会出现解吸附.

鉴于闭口 CNTs 的场发射性能优于开口 CNTs,并且管帽处发射电流密度显著高于管壁^[12],本文运用第一性原理的密度泛函理论(density-functional theory, 简称 DFT)研究闭口 CNTs 管帽分层掺 B 及其附近吸附不同数目 H₂O 后结构稳定性与电子场致发射性能的改善情况.

2. 模型及计算方法

计算模型选取(5,5)型 CNTs 做管壁,一端用 C₆₀球的一半封闭形成管帽,另一端用 H 原子饱和以消除悬键对体系电子态的影响. 在管帽不同原子层掺 B 且吸附(吸附距离 0.20—0.36 nm)不同数目 H₂O. 掺杂 + 吸附体系表示为 B_xCNTs + yH₂O,其中 x 表示掺杂层序,y 表示吸附 H₂O 数目. 图 1 是结构优化后的 B₃CNTs + 5H₂O 模型.

采用以 DFT 为基础的 DMol3 程序包^[16]进行计算. 优化结构及能量的计算方法同文献^[15]. 为研究体系的场发射性能,沿 B_xCNTs + yH₂O 的轴向自

* 国家自然科学基金(批准号: 50771082, 60776822)、陕西省自然科学基金(批准号: 2007A05)、陕西省教育厅科学研究计划(批准号: 09JK807)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.

† E-mail: wangyijun1229@yahoo. cn

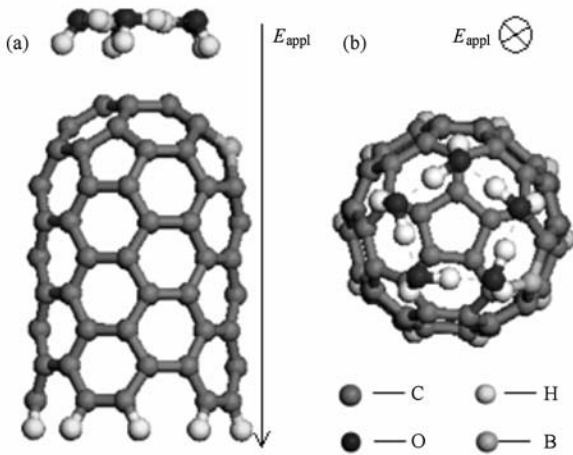


图 1 B₃CNT + 5H₂O 模型 (a) 与 (b) 分别为 B₃CNT + 5H₂O 的主视图和俯视图

表 1 B₃CNT + 5H₂O 在 $E_{\text{appl}} = 10.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 下各原子层 Mulliken 电荷

层序	5H ₂ O	1	2	3	4	5	6	7	8
电荷/ <i>e</i>	-0.173	-0.367	-0.507	-0.453	-0.265	-0.099	0.007	0.15	0.184
每层占总负电荷/%	9.281	19.688	27.199	24.302	14.216	5.311	0.000	0.000	0.000

3. 分析与讨论

3.1. 结构稳定性

3.1.1. 体系总能量

体系总能量越低, 其结构越稳定, 越有利于电子的稳定发射. 不同 E_{appl} 下 CNTs 和 B_{*x*}CNT 体系总能见表 2. 其中, 掺杂体系能量略高于纯 CNTs, 而且 E_{appl} 越强, 前者能量越低; 掺 B 位置对能量的影响非常微弱, 原因是 B—C 键长 (~ 0.1520 nm) 略大于 C—C 键长 (~ 0.1425 nm), 因而掺 B 后体系结构对称性与稳定性降低; 随 E_{appl} 增强, 体系电荷分布变化并引起键长缩短, 结果稳定性提高.

表 2 不同 E_{appl} 下 CNTs 和 B_{*x*}CNT 体系总能量

(单位: eV)

电场 / $\text{eV} \cdot \text{nm}^{-1}$	CNTs	B _{<i>x</i>} CNT 掺杂层			
		1	2	3	4
0.00	-93488.30	-93127.21	-93127.21	-93125.85	-93127.21
3.75	-93491.30	-93131.56	-93131.56	-93131.02	-93130.74
5.00	-93494.02	-93135.37	-93135.37	-93134.55	-93133.74
10.00	-93528.58	-93176.73	-93174.83	-93171.83	-93169.66
15.00	-93611.57	-93263.26	-93261.09	-93260.00	-93254.01

顶部向下外加电场 (applied electric field, 简称 E_{appl}).

鉴于计算资源有限, B₃CNT + 5H₂O 模型管长 1.3100 nm. 尽管理论模型远短于实际应用的 CNTs, 但因管端积聚大量电子, 其有限尺度带来的误差并不大. 该模型在 $E_{\text{appl}} = 10.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 下各原子层 Mulliken 电荷见表 1. 其中, 模型吸附的 5H₂O 和管帽 3 层所带负电荷占其总负电荷的 80.5%, 而管壁负电荷仅占 19.5%, 这与量子力学计算的 1 μm 长度 CNTs 的结论一致^[17-20]. 与浮球法计算^[21] 的无限长 CNTs 相比, 模型管壁负电荷对体系顶点处场强的贡献约减小 4.02%.

图 2 是纯 CNTs 与 B_{*x*}CNT + *y*H₂O 总能量随 E_{appl} 的变化曲线 (由于掺 B 位置对体系总能量影响甚微, 图中数据是吸附相同数目 H₂O 下不同位置掺 B 体系总能量的平均值). 一方面, 随 E_{appl} 增强, 体系总能量略有降低; 另一方面, 吸附 H₂O 数目越多, 体系总能量下降幅度越大. 与纯 CNTs 相比, 吸附 1, 3, 5 个 H₂O 的 B_{*x*}CNT + *y*H₂O 总能量分别下降 1896.32, 4160.65 和 8321.29 eV, 说明吸附 H₂O 能显著增强体系的结构稳定性, 这和文献 [11, 22] 的结论一致.

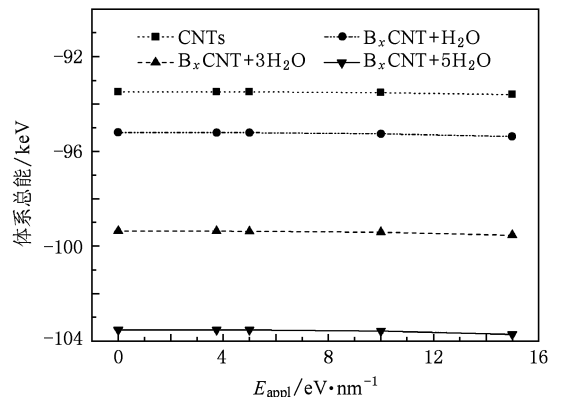


图 2 不同 E_{appl} 下纯 CNTs 与 B_{*x*}CNT + *y*H₂O 体系总能量

3.1.2. 吸附能

不同 E_{appl} 下 *y*H₂O 与 B_{*x*}CNT 的吸附能 W_{ad} 定

义为^[15]

$$W_{ad}(E) = W_{B_xCNT}(E) + W_{yH_2O}(E = 0) - W_{B_xCNT+yH_2O}(E), \quad (1)$$

其中, $W_{B_xCNT}(E)$, $W_{B_xCNT+yH_2O}(E)$ 与 $W_{yH_2O}(E = 0)$ 分别为 $E_{appl} \neq 0$ 时 B_xCNT , $B_xCNT + yH_2O$ 和 $E_{appl} = 0$ 时 yH_2O 的总能. W_{ad} 越大表明吸附越牢固.

表 3 是不同 E_{appl} 下 $B_xCNT + yH_2O$ 的 W_{ad} . 显然, 无 E_{appl} 时 W_{ad} 均为正值, 表明 H_2O 易被 B_xCNT 吸附. 加载 E_{appl} 后部分 W_{ad} 出现负值, 即发生解吸附. 只有 7 种掺杂 + 吸附体系未解吸附, 其中 $B_3CNT + 5H_2O$ 的 W_{ad} 最大, 因而其结构最稳定, 故可作为电子发射的首选结构.

表 3 不同 E_{appl} 下 $B_xCNT + yH_2O$ 的吸附能

(单位: eV)

电场/ $eV \cdot nm^{-1}$	掺杂层 x															
	1				2				3				4			
	吸附 1 个 H_2O				吸附 3 个 H_2O				吸附 5 个 H_2O							
0.00	0.08	0.04	1.20	0.06	0.08	0.04	1.20	0.05	0.87	0.04	1.18	0.01				
3.75	0.05	-0.01	0.05	0.04	0.04	-0.01	0.01	0.01	0.65	-0.01	0.04	0.04				
5.00	0.00	-0.04	0.01	0.01	0.05	0.30	-0.06	-0.03	0.44	0.30	0.14	0.12				
10.00	4.92	10.04	6.06	6.55	6.65	11.96	6.31	6.23	3.44	11.96	11.05	10.59				
15.00	34.39	44.98	32.10	34.09	39.85	39.79	38.34	41.91	53.36	58.07	56.21	59.91				

3.2. 电性能

3.2.1. Mulliken 电荷

图 3 是纯 CNTs 与表 3 中未解吸附的 7 种 $B_xCNT + yH_2O$ 体系管帽四层总 Mulliken 电荷分布. 显然, $B_3CNT + 5H_2O$ 体系 Mulliken 负电荷远多于其他体系. E_{appl} 越强, Mulliken 电荷越多, 电荷的增加幅度越大.

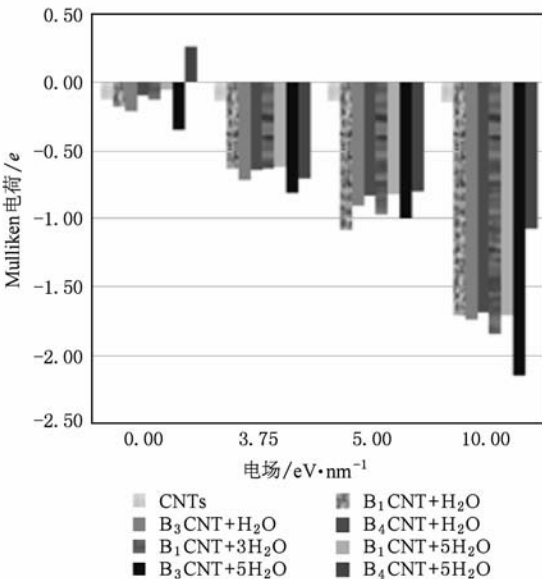


图 3 不同 E_{appl} 下纯 CNTs 与 $B_xCNT + yH_2O$ 管帽四层的 Mulliken 总电荷

3.2.2. 赝能隙和 HOMO-LUMO 能隙

表 4 是不同 E_{appl} 下的 $B_3CNT + 5H_2O$ 的赝能隙和最高分子占据轨道与最低非占据轨道间的能隙 (简称 HOMO-LUMO 能隙). E_{appl} 越强, 赝能隙越小, 管端势垒高度及宽度显著降低^[18], 表明体系金属性越强, 越有利于电子向管帽迁移^[15], 这和文献 [20, 23, 24] 结论一致. 特别当 E_{appl} 较强时, HOMO-LUMO 能隙快速减小, 端部场强上千倍增加^[19], 意味着处于 HOMO 上的电子极易被激发到 LUMO 向周围空间发射, 形成更大的发射电流.

表 4 不同 E_{appl} 下 $B_3CNT + 5H_2O$ 的赝能隙和 HOMO-LUMO 能隙

$E_{appl}/eV \cdot nm^{-1}$	0.00	3.75	5.00	10.00	15.00
赝能隙/eV	2.80	1.38	1.29	0.98	0.54
HOMO-LUMO 能隙/eV	1.07	1.04	1.01	0.68	0.26

3.2.3. 态密度

不同 E_{appl} 下 $B_3CNT + 5H_2O$ 的 DOS 分布见图 4. 当 E_{appl} 恒定时, 体系的 DOS 分布及 E_F 固定 (程序包中将 E_F 定义为 0 eV), 即电子数量处于动态平衡, 有多少个电子在 E_{appl} 下向空间发射, 期间必有同样多的电子经基底和管壁转移到管帽, 即 E_F 和固定的能级绑定. 对于给定的 CNTs (其长度一定) 和两电极间距, E_{appl} 越强, 一方面, CNTs 管帽积聚的电荷越多且其密度越大、电势能越低, 表现为 DOS 曲线向低能方向移动以及 E_F 处的 DOS 升高, 特别电子能级与 E_F 并不同步移动, 即两者间存在相对移动; 另

一方面, CNTs 管帽真空势垒显著降低和变窄^[18,19], 电子极易穿越势垒而发射到周围空间, 结果形成更大的发射电流^[20].

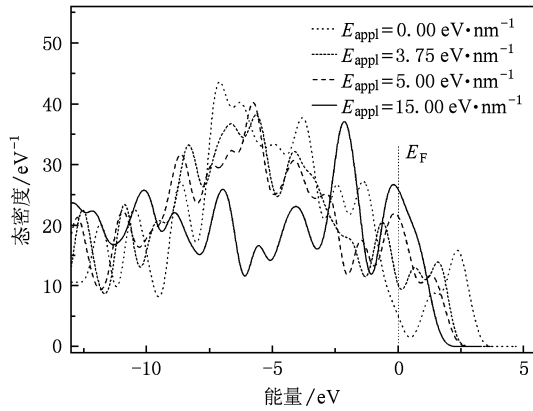


图 4 不同 E_{appl} 下 $B_3\text{CNT} + 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DOS 分布

为更直观地比较单独掺 B、单独吸附 H₂O 以及掺 B + 吸附 H₂O 等方法对 CNTs 电子场发射性能的改善程度, 图 5 给出了纯 CNTs, B₃CNT, CNT + 5H₂O 与 B₃CNT + 5H₂O 四种体系在 $E_{\text{appl}} = 5.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 下的 DOS 分布(其他 E_{appl} 下 DOS 具有相同的分布规律). 和纯 CNTs 相比, 后三者的 DOS 曲线均向低能端移动, 它们在 E_F 处的 DOS 依次升高 14.2%, 12.9% 和 17.1%; 尤其与单独掺 B 的 B₃CNT 和单独吸附 H₂O 的 CNT + 5H₂O 相比, B₃CNT + 5H₂O 的 DOS 分别增加 20% 和 33%. 由此可见, 尽管单独掺

B^[5,7] 和单独吸附 H₂O^[9,11] 均有利于增强电子发射, 但第 3 层掺 B 并吸附 5 个 H₂O 的 B₃CNT + 5H₂O 兼备两种优势, 其电子场发射性能更优.

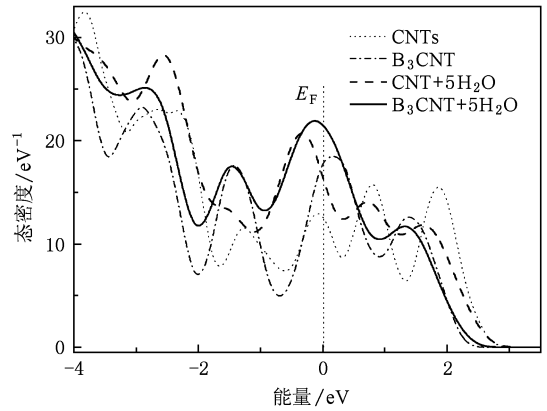


图 5 $E_{\text{appl}} = 5.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 下纯 CNTs, B₃CNT, CNT + 5H₂O 和 B₃CNT + 5H₂O 的 DOS 分布

4. 结 论

对多种分层掺 B 与管帽吸附 H₂O 的闭口 CNTs 体系, 运用 DFT 分析其结构稳定性与电子发射性能, 结果表明: B₃CNT + 5H₂O 的结构最稳定, Mulliken 电荷增加幅度最大, E_F 处 DOS 最大以及势垒高度降低, 非常有利于电子场发射, 这对制备优异的电子发射源具有重要指导意义^[20,24].

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4253
- [3] Yu S S, Zheng W T, Wen Q B, Jiang Q 2008 *Carbon* **46** 537
- [4] Song L, Liu S, Zhang G M 2006 *Chin. Phys.* **15** 422
- [5] Charlier J C 2002 *Nano Lett.* **2** 1191
- [6] Latil S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 256805
- [7] Terrones M, Jorio A, Endo M, Rao A M, Kim Y A, Hayashi T, Terrones H, Charlier J C, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2004 *Materials Today* **7** 30
- [8] Chan L H, Hong K H, Xiao D Q, Hsieh W J, Lai S H, Shih H C, Lin T C, Shieu F S, Chen K J, Cheng H C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4334
- [9] Maiti A, Andzalm J, Tanpipat N 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 02
- [10] Gao R P, Pan Z W, Wang Z L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1757
- [11] Tang D S, Ci L J, Zhou W Y, Xie S S 2006 *Carbon* **44** 2155
- [12] Buldum A, Jian P L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 23
- [13] Zhang G, Duan W H, Gu B L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2589
- [14] Gao R P, Pan Z W, Wang Z L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1757
- [15] Chen 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]
- [16] Delley B J 1990 *Chem. Phys.* **92** 508
- [17] Li Z B, Xu N S, Deng S Z, Zheng X, Chen G H 2004 *Phys.* **33** 705 (in Chinese) [李志兵、许宁生、邓少芝、郑晓、陈冠华 2004 物理 **33** 705]
- [18] Chen G H, Li Z B, Peng J, He C S, Wang W L, Deng S Z, Xu N S, Wang C Y, Wang S Y, Zheng X, Chen G H, Yu T 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4939
- [19] Peng J, Li Z B, He C S, Chen G H, Wang W L, Deng S Z, Xu N S, Zheng X, Chen G H, Chris J E, Richard G F 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 014310
- [20] Zheng X, Chen G H, Li Z B, Deng S Z, Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803

- [21] Chen J D, Wang L D, Shi Y J 2008 *Journal of Synthetic Crystals* **37** 407 (in Chinese) [陈景东、王六定、施易军 2008 人工晶体学报 **37** 407]
- [22] Qiao L, Zheng W T, Zhang L, Jiang Q 2007 *Nanotechnol.* **18** 155707
- [23] Kim C, Kim B, Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [24] 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]

Structural stability and field emission properties of carbon nanotubes doped by a boron atom and adsorbed with several H₂O molecules *

Wang Yi-Jun^{1)2)†} Wang Liu-Ding¹⁾ Yang Min¹⁾ Liu Guang-Qing¹⁾ Yan Cheng³⁾

1) (School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

2) (School of Physics and Electronic Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

3) (North Night Vision Technology Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

(Received 19 August 2009; revised manuscript received 30 October 2009)

Abstract

The structural stability and electronic field emission properties of carbon nanotubes doped with a boron atom in different layers and adsorbed with several H₂O molecules, as well as located in the applied electric field, are analyzed by means of the density functional theory based on the first-principles. The results show that the structure of B₃CNT + 5H₂O doped by a boron atom in the third layer and adsorbed with five H₂O molecules is most stable, the distribution of Mulliken charge on the tube cap is most dense. In particular, compared with the B₃CNT doped by a boron atom and CNT + 5H₂O adsorbed with five H₂O molecules solely, the density of states at the Fermi energy level for B₃CNT + 5H₂O increases by 20% and 33% respectively. Therefore, the latter has the best field emission property.

Keywords: carbon nanotubes, boron doping, H₂O adsorption, electron field emission

PACC: 7125X, 3120J, 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771082, 60776822), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2007A05), the Science Research Program of the Educational Committee of Shaanxi Province, China (Grant No. 09JK807), and the Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. Z200969).

† E-mail: wangyijun1229@yahoo.cn