

锥顶碳纳米管的结构稳定性与场致发射性能*

王益军 王六定[†] 杨敏 严诚 王小冬 席彩萍 李昭宁

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

(2010年8月23日收到; 2010年11月5日收到修改稿)

运用密度泛函理论研究了锥顶碳纳米管的结构稳定性与电子场致发射性能. 结果表明: 在外电场作用下, 该体系的结构稳定性明显优于碳纳米锥体、 C_{30} 半球封口的碳纳米管, 且电子发射性能与锥角大小、锥顶构型密切相关, 特别是锥角 38.9° 及棱脊型顶部的 $\text{cone}_1@ (6,6)$ 综合性能最优, 用其作为场致发射源的阴极时可显著提高发射电流密度并延长器件的使用寿命.

关键词: 锥顶碳纳米管, 电子场致发射, 结构稳定性, 密度泛函理论

PACS: 73.22.-f, 71.15.Mb, 71.20.-b

1. 引言

由于非常低的开启电压与高的发射电流密度, 碳纳米管 (CNTs) 被认为是未来极具前景的电子场发射材料^[1,2]. 迄今, 人们已对 CNTs 场发射器件在真空电子学、微波放大器、航天电推进器、场发射显示器、X 射线管等方面开展了广泛、深入的应用研究^[2]. 业已发现, CNTs 的尖锐程度和长径比是影响场致发射性能的关键因素.

碳纳米锥 (carbon nanocones, CNCs) 因其顶端更加尖锐而引起人们高度关注, 如 Shenderova 采用 Brenner 势和紧束缚模型研究发现其几何构型影响电子特性^[3], Heiberg-Andersen 进一步分析了 CNCs 拓扑结构与电学性能关系^[4], Wang 证明 CNCs 电子发射性能主要取决于锥角^[5], Jordan 和 Shen 发现 CNCs 尖端还具有优越的力学性能^[6,7]. 所有研究表明人们对 CNCs 的微观结构、电学与力学性能已有一定了解, 但因 CNCs 长径比较小, 场发射性能仍不理想.

Ge 报道的锥顶碳纳米管 (cone-capped carbon nanotubes, CCCNTs)^[8] 体系, 兼备顶部尖锐及长径比高的优点, 场发射性能有望大幅度提高. Zhang 利用 CVD 法制备的 CCCNTs 径向机械强度远高于 CNTs^[9]. 与 C_{30} 半球封口的 CNTs 相比, CCCNTs 顶

部曲率半径更小, 用其制作的 STM/AFM 探针分辨率更高, 作为场致发射显示器阴极会产生更大的发射电流. 尽管如此, 目前很少见到有关 CCCNTs 场发射性能的理论研究报道. 正是在这样的背景下, 本文重在研究不同锥角与尖端构型 CCCNTs 的结构稳定性与场发射性能.

2. 构建模型与计算方法

2.1. 模型

2.1.1. CNCs 模型

John 和 George 发现以五碳环封顶 CNCs 的锥角只有六种取值^[10], 本文取常见的 4 种锥角 CNCs 对 CCCNTs 的封顶, 根据顶端构型的差异将 CNCs 分为 6 种, 其中 $\text{cone}_1, \text{cone}_2, \text{cone}_3$ 锥角均为 38.9° , 锥顶端有分布不同的四个五碳环, 而 $\text{cone}_4, \text{cone}_5$ 和 cone_6 的锥角分别为 $60^\circ, 83.6^\circ$ 和 112.9° , 锥顶端依次有 3 个, 2 个, 1 个五碳环 (见图 1).

2.1.2. CCCNTs 模型

截取适当长的 CNCs 以连接 CNTs. 为使两者间过渡光滑、轴向对称, 在相接处自然引入五、七碳环缺陷. 再进行结构优化使体系达到稳定, 并依次命名为 $\text{cone}_1@ (6,6), \text{cone}_2@ (6,6), \text{cone}_3@ (6,6), \text{cone}_4@ (6,6), \text{cone}_5@ (8,8)$ 和 $\text{cone}_6@ (10,10)$

* 国家自然科学基金 (批准号: 50771082, 60776822, 11075135) 和陕西省教育厅科学研究计划项目 (批准号: 09JK807) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangld@nwpu.edu.cn

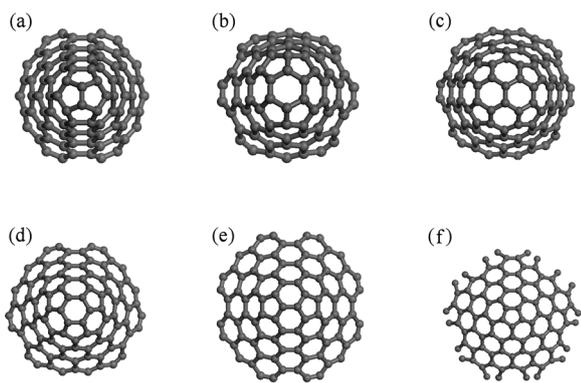


图1 6种CNCs模型俯视图 (a)–(f)分别为 cone₁, cone₂, cone₃, cone₄, cone₅, cone₆

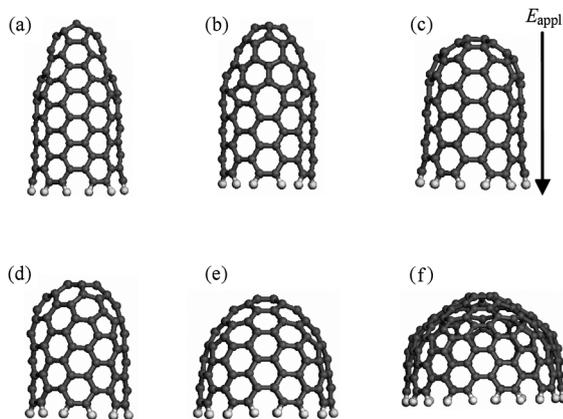
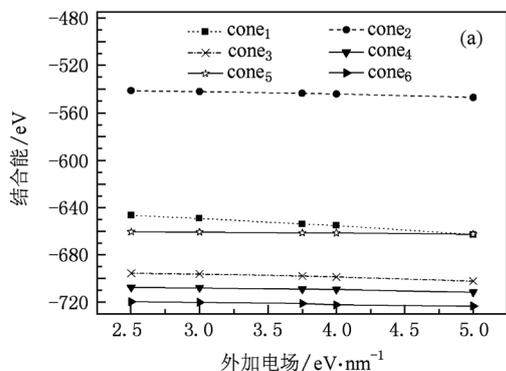


图2 6种CCCNTs模型主视图 (a)–(f)分别为 cone₁@(6,6), cone₂@(6,6), cone₃@(6,6), cone₄@(6,6), cone₅@(8,8), cone₆@(10,10)

2.2. 计算方法

采用以密度泛函理论为基础的 DMol3 程序包^[11]进行计算,其中有关参数的取值同文献[5,



12]. 为获得体系在外加电场(applied electric field, E_{appl})下的场发射性能,沿其轴向自顶部向下加载 E_{appl} (见图2).

3. 结果及讨论

3.1. 结构稳定性

图3与图4分别给出 CNCs, CCCNTs 在不同 E_{appl} 下的结合能与 CCCNTs 体系总能. 显然,随 E_{appl} 增大, CNCs 和 CCCNTs 的结合能、体系总能减小,表明体系更加稳定,这与 C₃₀ 半球封口的 CNTs^[12] 类似; CNCs 顶端几何构型不同,结合能相差悬殊,其稳定性按 cone₂, cone₁, cone₅, cone₃, cone₄, cone₆ 依次递增;比较图3(a)与(b)可知,对于相同的 CNCs, 连接 CNTs 后构建的 CCCNTs 不仅结合能更低(降低幅度 140—500 eV);而且其稳定性排序发生变化, cone₆@(10,10) 最为稳定, cone₁@(6,6) 次之; E_{appl} 相同时,图4中 CCCNTs 的体系总能 ($-1.575 \sim -1.100 \times 10^5$ eV) 远低于 C₃₀ 半球封口的 CNTs ($\sim -0.093 \times 10^5$ eV)^[12],说明 CCCNTs 比 CNCs 和 C₃₀ 半球封口的 CNTs 更加稳定,其稳定性又与其封口的 CNCs 锥角和构型有关.

3.2. CCCNTs 电子结构

为深入分析 CCCNTs 的电子场致发射性能,计算其在不同 E_{appl} 下的态密度(DOS)、带隙、Mulliken 布居、最低非占据轨道(LUMO)及其与最高分子占据轨道(HOMO)间的能隙.

3.2.1. CCCNTs 的 DOS

CCCNTs 的场致发射主要取决于费米面(E_f , 程序中 将 E_f 定义为 0 eV)附近的电子跃迁,因此本

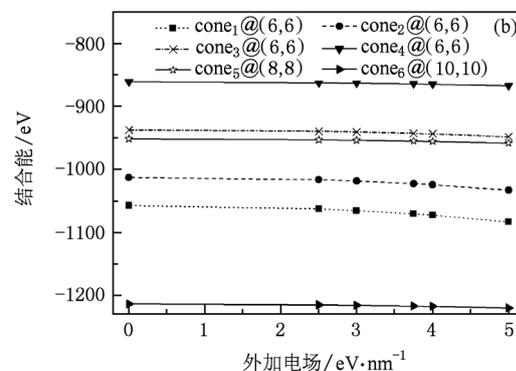


图3 (a),(b)分别为 E_{appl} 下 CNCs, CCCNTs 的结合能

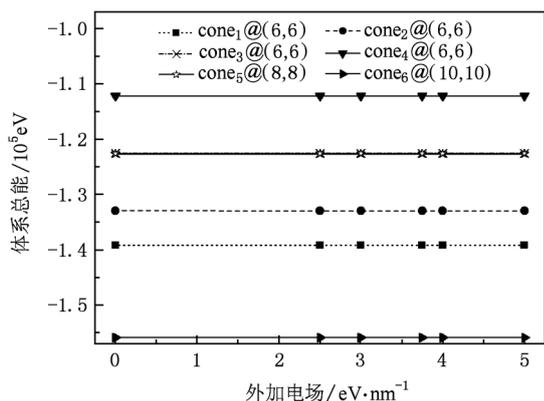


图4 E_{appl} 下 CCCNTs 的体系总能

文研究范围为 $(-9.5 \sim 3.5 \text{ eV})$, 不同 E_{appl} 下 CCCNTs 的 DOS 分布见图 5. 随 E_{appl} 增大, 除 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 外, 其他 5 种体系的 DOS 曲线均朝低能方向移动, 且反键态峰位更加靠近 E_f . 对此可解释为: 对给定的 CCCNTs 与电极间距, E_{appl} 越大, 6 种 CCCNTs 锥顶聚集的电子越多, 因而电势能越低, 即导带移向 E_f , 使表面势垒降低, 这与文献 [13—15] 结论一致, 由此可见, 施加 E_{appl} 后电子隧穿表面势垒而发射到真空的概率增大. 然而, $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的 DOS 曲线在 $E_{\text{appl}} = 5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 处既向高能方向移动, 又反键态峰位远离 E_f , 表明 E_f 与导带间距增大.

E_{appl} 作用下 CCCNTs 在 E_f 处的 DOS 值见图 6,

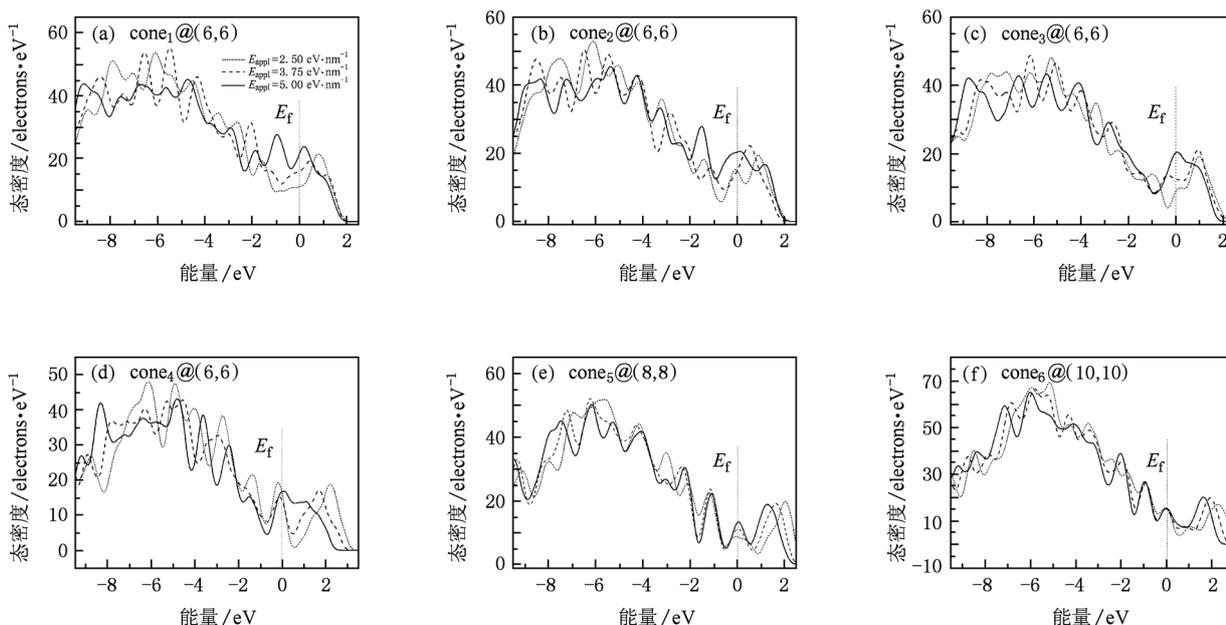


图5 E_{appl} 下 6 种 CCCNTs 的 DOS 分布 (a) — (f) 分别为 E_{appl} 下 $\text{cone}_1@ (6,6)$, $\text{cone}_2@ (6,6)$, $\text{cone}_3@ (6,6)$, $\text{cone}_4@ (6,6)$, $\text{cone}_5@ (8,8)$, $\text{cone}_6@ (10,10)$

其中 $\text{cone}_1@ (6,6)$, $\text{cone}_3@ (6,6)$, $\text{cone}_5@ (8,8)$ 的 DOS 值均随 E_{appl} 增强单调递增, 表明增大 E_{appl} 可有效提高 DOS 与发射电流; 相同 E_{appl} 下, 三者中 $\text{cone}_1@ (6,6)$ 的 DOS 值最大; 其余三种体系在 E_f 处的 DOS 值随 E_{appl} 变化存在波动现象. 分析图 1 可知, 前三种体系的顶端是由两个五碳环或六碳环构成的棱脊结构, 其中 $\text{cone}_1@ (6,6)$ 棱角最小, 棱脊处电子的量子限域效应显著以及离域的 π 轨道更加外凸, 使该区域的电子密度显著增加, E_{appl} 下有更多的电子隧穿表面势垒而形成大的发射电流密度. 后三种体系的顶端则是水平的五碳环或六碳环, 其顶端电子密度较小. 由此可见, 锥顶几何构型对 CCCNTs 体系在 E_f 处 DOS 分布及场发射电流有强烈影响.

3.2.2. CCCNTs 的质能隙和 HOMO/LUMO 能隙

图 7 给出 E_{appl} 下 CCCNTs 的质能隙. 显然, E_{appl} 越强, 其质能隙越小, 即体系金属性越强, 越有利于电子移向顶端并向周围真空发射, 且与文献 [15, 17—19] 结论一致.

E_{appl} 下 CCCNTs 的 HOMO-LUMO 能隙变化曲线见图 8. 除 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 外, E_{appl} 越大, 其他体系的 HOMO-LUMO 能隙越小, 尤其 $\text{cone}_1@ (6,6)$, $\text{cone}_3@ (6,6)$, $\text{cone}_5@ (8,8)$ 的 HOMO-LUMO 能隙 (均 $< 0.4 \text{ eV}$) 远小于同样 E_{appl} 下 C_{30} 半球封口的 CNTs [12] 和 BNNTs 的相应值 (均 $> 1.0 \text{ eV}$) [20], 表明这三种 CCCNTs 的电子发射性能得到有效改善. 图 3 数据

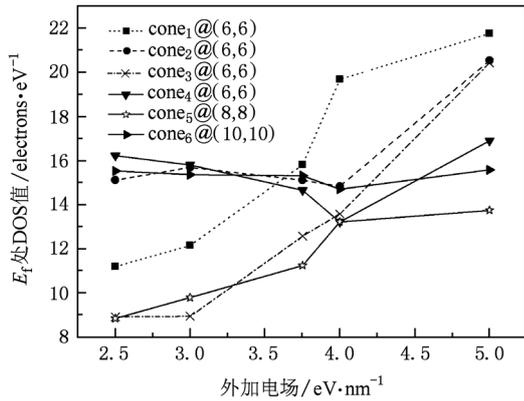


图6 E_{appl} 下 CCCNTs 在 E_f 处的 DOS

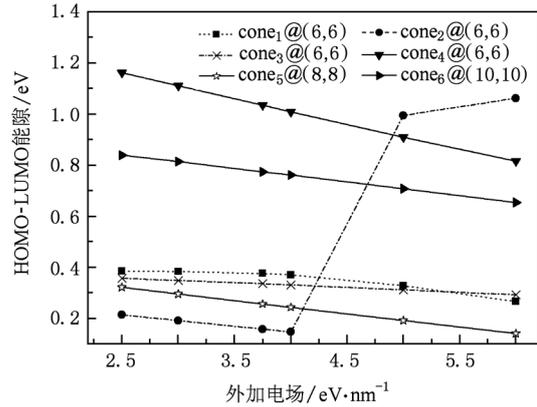


图8 E_{appl} 下 CCCNTs 的 HOMO-LUMO 能隙

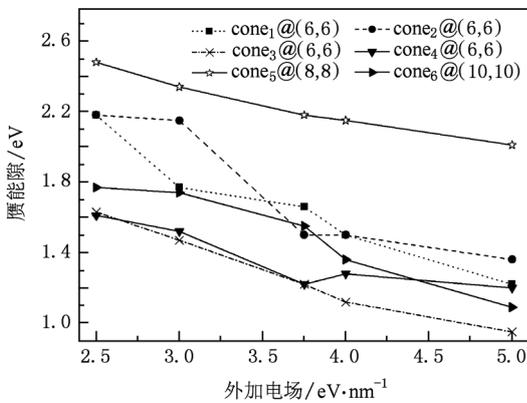


图7 E_{appl} 下 CCCNTs 带隙

表明 $\text{cone}_3@ (6,6)$ 与 $\text{cone}_5@ (8,8)$ 稳定性略低, 容易推知 6 种 CCCNTs 体系中 $\text{cone}_1@ (6,6)$ 的场致发射性能最优.

3.2.3. CCCNTs 的 Mulliken 布居

体系表面最大曲率处是电子场致发射的主要

区域^[21], 此处电性能又是影响 E_f 附近 DOS 分布的主要因素^[20]. 图 9(a), (b) 为 $E_{\text{appl}} = 5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时 $\text{cone}_1@ (6,6)$ (与其他 4 种体系规律相同) 和 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的 Mulliken 布居俯视图, 其中的圆或椭圆内为主要发射区, 计算表明不同 E_{appl} 下发射区位置未变. 显然, 其他体系在锥顶只有一个发射区, 且位于最高位置处, 而 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 在端部则存在两个分开的发射区, 即两组五碳环对形成的表面外凸处. 一方面, $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的 Mulliken 电荷弱于前者, 且在 E_{appl} 下电子分区域散射使其电流更少. 另一方面, 由图 10 可见, 五碳环缺陷的出现使部分电子态定域化, 结果对高能声子有较强的散射作用, 而对低能声子影响较小^[22,23], 表现为 $E_{\text{appl}} > 4.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的 LUMO 升高, 导致 HOMO-LUMO 能隙增大 (见图 8). 正如图 5(b) 所示, $E_{\text{appl}} = 5.00 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的反键态峰位远离 E_f 以及 DOS 曲线向高能级方向移动^[24], 亦即该体

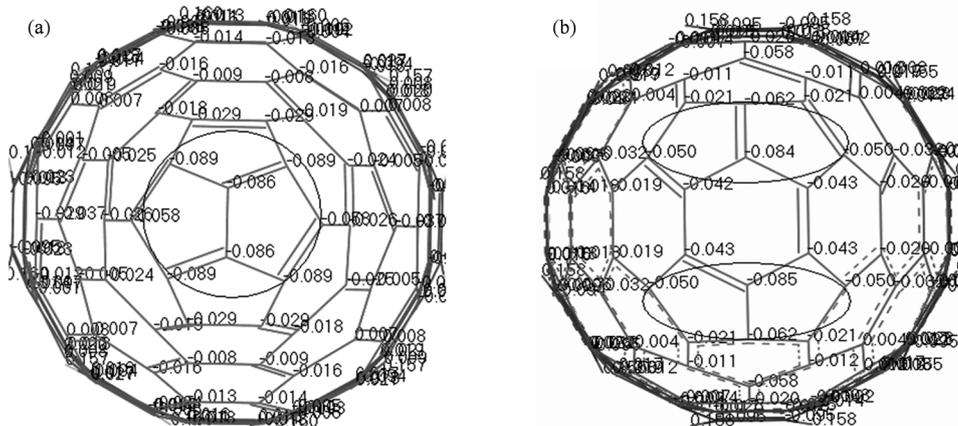
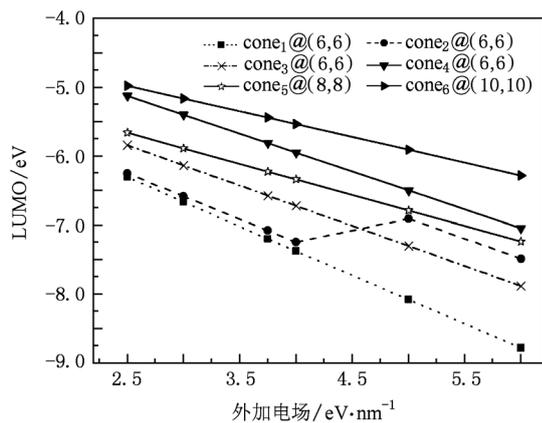


图9 (a), (b) $E_{\text{appl}} = 5 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 时 $\text{cone}_1@ (6,6)$ 与 $\text{cone}_2@ (6,6)$ 的 Mulliken 电荷分居俯视图

图 10 E_{appl} 下 CCCNTs 的 LUMO

系的场致发射受限^[25].

4. 结 论

运用密度泛函理论深入研究了 CCCNTs 的结构稳定性与电子场致发射性能. 研究表明, E_{appl} 愈强, 体系愈加稳定, 且优于 CNCs 和 C_{30} 半球封口的 CNTs. CCCNTs 体系的场致发射性能与顶端锥角大小、锥顶几何构型密切相关, 尤以 38.9° 锥角、棱脊型锥顶的 $\text{cone}_1@(6,6)$ 发射性能最优, 用其作为发射器阴极可大幅度提高发射电流密度并延长器件使用寿命.

- [1] De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [2] Meyyappan M 2005 *Carbon Nanotubes: Science and Applications* (California: CRC Press LLC) p223
- [3] Shenderova O A, Lawson B L, Areshkin D 2001 *Nanotechnology* **12** 191
- [4] Heiberg-Andersen H, Skjeltorp A T, Sattler K 2008 *Journal of Non-Crystalline Solids* **06** 120
- [5] Wang L D, Chen G D, Zhang J Q, Yang M, Wang Y J, An B 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 7852 (in Chinese) [王六定、陈国栋、张较强、杨敏、王益军、安博 2009 物理学报 **58** 7852]
- [6] Jordan S P, Crespi V H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 255504
- [7] Shen H J, Shi Y J 2007 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **24** 883 (in Chinese) [沈海军、史友进 2007 原子与分子物理学报 **24** 883]
- [8] Ge M, Sattler K 1994 *Chem Phys. Lett.* **220** 192
- [9] Zhang G Y, Wang E G. 2003 *Phys.* **32** 567 (in Chinese) [张广宇、王恩哥 2003 物理 **32** 567]
- [10] John A J, George W R, Svetlana D, Yury G 2003 *Carbon* **41** 2085
- [11] Delley B J 1990 *Chem. Phys.* **92** 508
- [12] Wang Y J, Wang L D, Yang M, Liu G Q, Yan C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4950 (in Chinese) [王益军、王六定、杨敏、刘光清、严诚 2010 物理学报 **59** 4950]
- [13] 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 *Phys. Chem. C* **111** 4939
- [14] 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
- [15] Zheng X, Chen G H, Li Z B, Deng S Z, Xu N S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106803
- [16] Kim C, Kim B, Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [17] Qiao L, Zheng W T, Zhang L, Jiang Q 2007 *Nanotechnology* **18** 155707
- [18] Chen G D, Wang L D, An B, Yang M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S254 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏 2009 物理学报 **58** S254]
- [19] Liu H X, Zhang H M, Song J X, Zhang Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037104
- [20] Shtogun Y V, Woods L M 2009 *Carbon* **47** 3252
- [21] Shen L, Wang L, Yang H F, Liu X J, Liu H P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5277
- [22] Javey A, Guo J, Dai H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 106804
- [23] Yao Z, Kane C L, Dekke C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2941
- [24] Yun J N, Zhang Z Y, Yan J F, Deng Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017101
- [25] Miao L, Liu H J, Hu Y, Zhou X, Hu C Z, Shi J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 016301

Structural stability and field emission properties of cone-capped carbon nanotubes*

Wang Yi-Jun Wang Liu-Ding[†] Yang Min Yan Cheng Wang Xiao-Dong Xi Cai-Ping Li Zhao-Ning

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

(Received 23 August 2010; revised manuscript received 5 November 2010)

Abstract

The structural stability and the electronic field emission properties of cone-capped carbon nanotubes have been deeply analyzed by the density functional theory. The results show that their structures are much more stable than those of carbon nanocones and carbon nanotubes sealed with a C_{30} hemisphere, and their electronic field emission properties are closely related to the configuration of cone apex and the magnitude of cone angle. Meanwhile, the combination property of cone₁@(6,6) with a ridge-shaped tip and 38.9° cone angle is optimal. When it is used as a field emission source the field emission current density and the lifetime of device will be remarkably increased.

Keywords: cone-capped carbon nanotubes, electron field emission, structural stability, density functional theory

PACS: 73.22.-f, 71.15.Mb, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50771082, 60776822, 11075135) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Educational Committee (Grant No. 09JK807).

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