

碳掺杂硼氮纳米管电子场发射的第一性原理研究^{*}

陈国栋 王六定[†] 安 博 杨 敏

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2008 年 12 月 17 日收到, 2008 年 12 月 22 日收到修改稿)

对闭口硼氮纳米管(BNNT)顶层掺碳体系,运用第一性原理研究了电子场发射性能.结果表明,掺碳的BNNT体系电子结构变化显著,外电场愈强,体系态密度向低能端移动幅度愈大,且最高占据分子轨道(HOMO)最低未占据分子轨道(LUMO)能隙愈小.体系态密度和局域态密度、HOMO和LUMO及其能隙分析一致表明,各种碳掺杂体系中 C_{eq} BNNT的场发射性能最佳.

关键词: 硼氮纳米管, 碳掺杂, 第一性原理

PACC: 7125X, 3120J, 7115M

1. 引言

由于碳纳米管(CNT)在电学、力学等方面有着奇异性能而兴起了对准一维材料研究的热潮^[1].尽管碳纳米管制备技术已得到长足发展,但其禁带宽度敏感地依赖于纳米管直径和手性,表现出从金属到半导体的电学性质,因而限制了它的实际应用.理论研究表明^[2-5],硼氮纳米管(BNNT)有着不同于CNT的性质(如宽禁带、高温抗氧化性等),使它在高温、高强度纤维、半导体材料等方面有着比CNT更广泛的应用.硼氮掺杂CNT的物理和化学性质介于CNT和BNNT之间.目前,有关CNT掺杂的理论研究很多,用掺杂、反应或引入5,7环等方法能改变CNT原有的能带结构^[6-9],从而获得人们所期望的光学和电学性质.迄今为止,开口BNNT的从头算模拟^[10]、CNT外包覆BN薄膜后场发射性能的研究^[11]、氢吸附BNNT的理论研究^[12]等标志着对BNNT的研究进入新的理论和实验研究阶段.相比之下,有关BNNT掺杂在真空电子领域的理论研究很少,相应地对其电子结构与物性之间关系的了

解明显不足.因此,开展此方面研究具有重要的理论价值和现实意义.本文主要运用密度泛函理论(DFT)研究了纯BNNT以及碳掺杂体系的场发射性能.

2. 模型及计算方法

本文选取最常见的顶端封闭(5,5)型BNNT体系进行碳掺杂电子场发射性能研究.BNNT封口端管帽为类似于 C_{60} 的半球,另一端用氢饱和以消除悬挂键对管端电子态的影响;掺杂取代位置选在管帽第一层.根据顶层原子的结构特点,碳掺杂有两种模式,用 C_{α} BNNT表示,其中 α 分别为eq和uneq, C_{eq} BNNT和 C_{uneq} BNNT分别表示顶层硼氮原子数相等和不相等两种情况,其模型如图1所示.

利用以DFT为基础的DMOL3程序包^[13]进行计算.交换关联势选择广义梯度近似下的PW91形式.采用局域密度近似下的PWC形式,对图1所示体系进行几何结构优化,获得各体系的基态构型(共包含100个原子).

^{*} 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

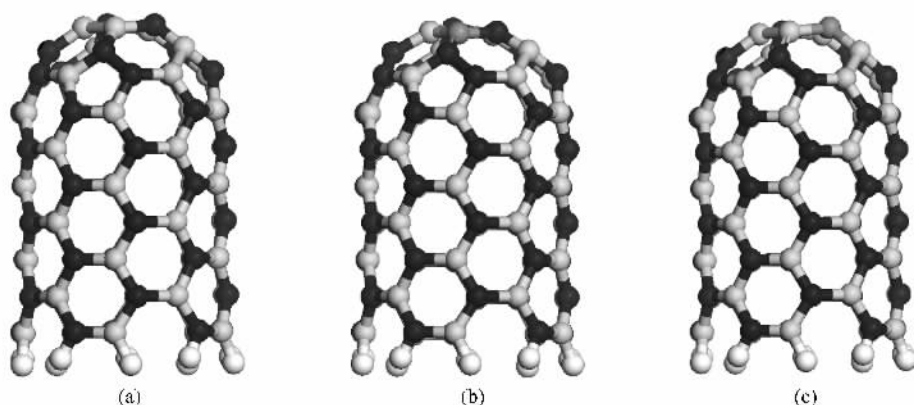


图1 纯 BNNT 及掺杂模型 (a) 纯 BNNT (b) C_{eq} BNNT (c) C_{uneq} BNNT

3. 结果分析及讨论

3.1. 形成能计算

为深入研究纯 BNNT 及各掺杂体系的场发射性能,对各种优化模型外加不同电场进行能量、电子结构等的计算.顶层碳掺杂体系的形成能定义为

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

其中, E_{pure} 与 E_{doping} 分别为掺杂前后体系的总能, E_{C} 与 E_{X} 分别为碳原子和被取代原子的化学势. 计算可得 C_{eq} BNNT 和 C_{uneq} BNNT 的形成能分别为 2.62 和 0.80 eV, 表明对 BNNT 易于实现碳掺杂.

3.2. 电子结构特性分析

为进一步从电子结构出发讨论体系的场致发射,计算出不同外电场下各体系的态密度(DOS)和局域态密度(LDOS)分布、最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)分布及其能隙,分别示于图2和图3.

利用峰分离技术^[14],由图2确定的 E_{F} 两邻近峰位间距(即能隙)^[15]见表1,表1中能隙以 Hartree 能量 E_{H} 为单位.图2和表1反映出外加电场后 E_{F} 处 DOS 与能隙的变化规律,纯 BNNT 在不同外电场中电子结构几乎不受影响,表现为典型半导体特性. C_{eq} BNNT 和 C_{uneq} BNNT 随外电场增加, DOS 整体向低能端移动,相应的反键态峰位更靠近 E_{F} ,与 Kim 等^[16]总结的规律相符,表明电子占据反键态的概率增大.此外, E_{F} 处 C_{eq} BNNT 和 C_{uneq} BNNT 的 DOS 随外电场增大,但前者 E_{F} 处 DOS 以及增大

幅度远大于后者.特别是掺杂体系 LDOS 峰位移到 E_{F} 处,这是 E_{F} 处 DOS 增加的主要原因.为进一步分析碳原子在体系中的作用,图2给出了碳的 LDOS.从图2可以看出,其 LDOS 峰位均位于 E_{F} 附近,因此碳掺杂是纯 BNNT 电子结构改变的主要因素.此外,掺杂体系能隙的大幅度减小说明外电场使体系成键的共价性减弱、金属性增强,有利于场发射电子转移^[16].而纯 BNNT 电子结构参数几乎不变,再一次说明纯 BNNT 的半导体性.因此,碳掺杂可改善 BNNT 的场发射性能.相比而言 C_{eq} BNNT 的场发射性能最优.

图3给出各个体系在外电场 $E = 10$ eV/nm 下的 HOMO 和 LUMO 分布(其他场强时分布相似).由图3可见, HOMO 分布几乎不受外电场影响,但电场却使 LUMO 分布明显不均匀而集中在 BNNT 顶层附近,即相应的轨道电子密度更大. E_{F} 处的 DOS 主要来自 LUMO 的贡献,取代掺杂后这两种轨道主要是碳原子与帽端原子轨道的耦合.图2(d)–(g)表明轨道耦合主要发生在 E_{F} 处,使该处 DOS 大幅度增加,结果可供发射的电子数增多.

LUMO-HOMO 能隙直接决定着体系的物理与化学性能.表2给出各体系在不同外电场下该能隙的变化规律: LUMO-HOMO 能隙随外电场增加而减小,即处于 HOMO 上的电子很容易被激发到 LUMO 而向周围空间发射,其中纯 BNNT 在 $E = 10$ eV/nm 时最小,由此推测其在一定大小的电场中可能会显现出其他的性质.碳掺杂时硼原子被碳原子替换,多余1个电子,氮原子被碳原子替换后形成新的空穴.由于多出的电子是充分离域的,使得碳原子替换硼原子的 BNNT 隙宽变小,具有窄带隙半导

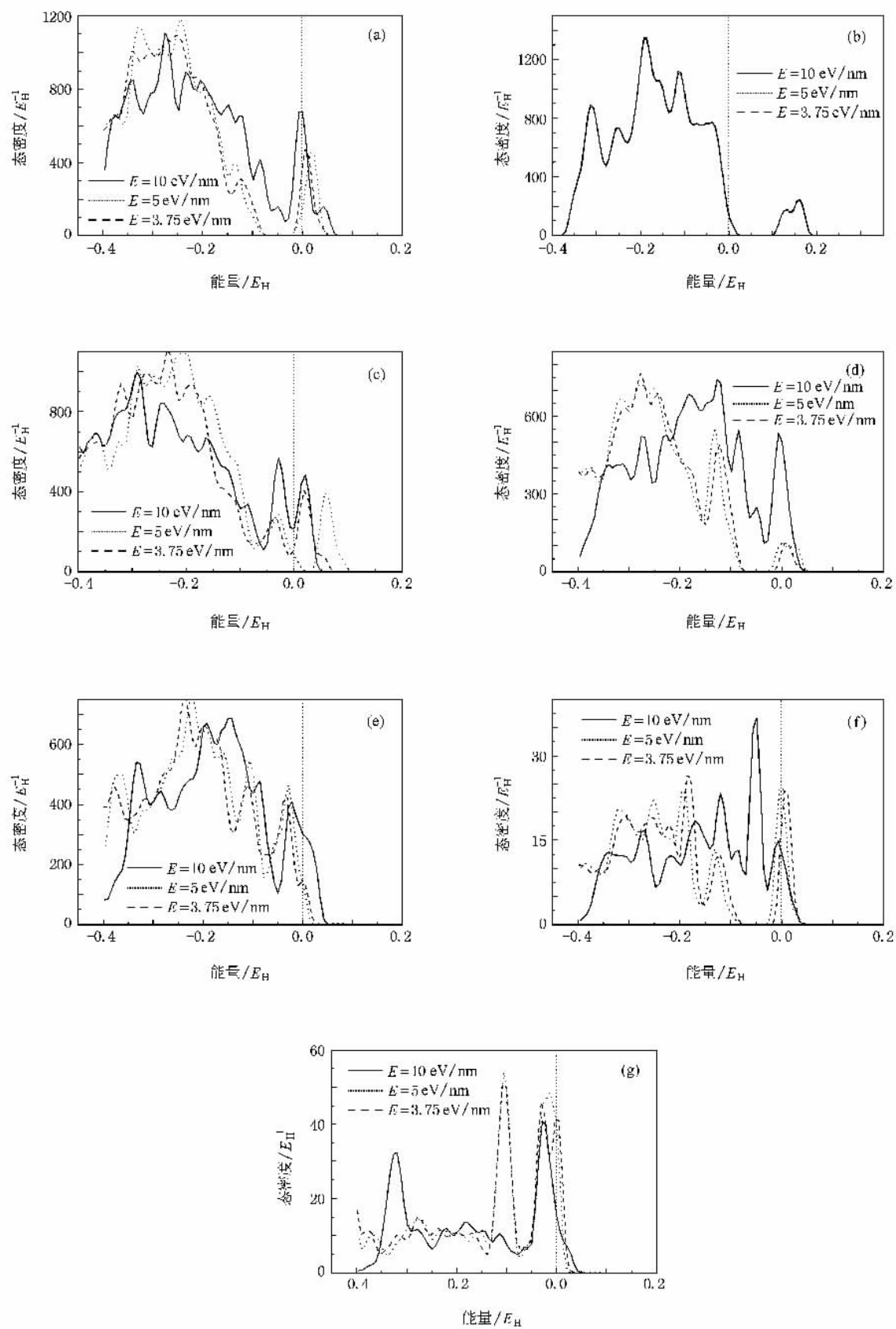


图2 体系在不同外电场下的DOS和LDOS分布 (a)(b)和(c)分别为 $C_{eq}BNNT$ 、纯 $BNNT$ 和 $C_{uneq}BNNT$ 的DOS (d)和(e)分别为 $C_{eq}BNNT$ 和 $C_{uneq}BNNT$ 帽端的LDOS (f)和(g)分别为 $C_{eq}BNNT$ 和 $C_{uneq}BNNT$ 中碳的LDOS

体性,而碳原子替换氮原子形成的 BNNT 则因空穴的局域性而具有大的带隙,成为宽带隙半导体. 由此可知, C_{eq} BNNT 比 C_{uneq} BNNT 具有更优异的场发射性能.

表 1 不同外电场 E 下各体系 E_F 处态密度及费能隙

体 系	$E = 10\text{ eV/nm}$		$E = 5\text{ eV/nm}$		$E = 3.75\text{ eV/nm}$	
	DOS/E_H^{-1}	费能隙/ E_H	DOS/E_H^{-1}	费能隙/ E_H	DOS/E_H^{-1}	费能隙/ E_H
BNNT	140.991	0.170	143.133	0.169	143.667	0.169
C_{eq} BNNT	673.507	0.092	366.368	0.127	148.418	0.148
C_{uneq} BNNT	216.660	0.042	126.425	0.049	82.863	0.085

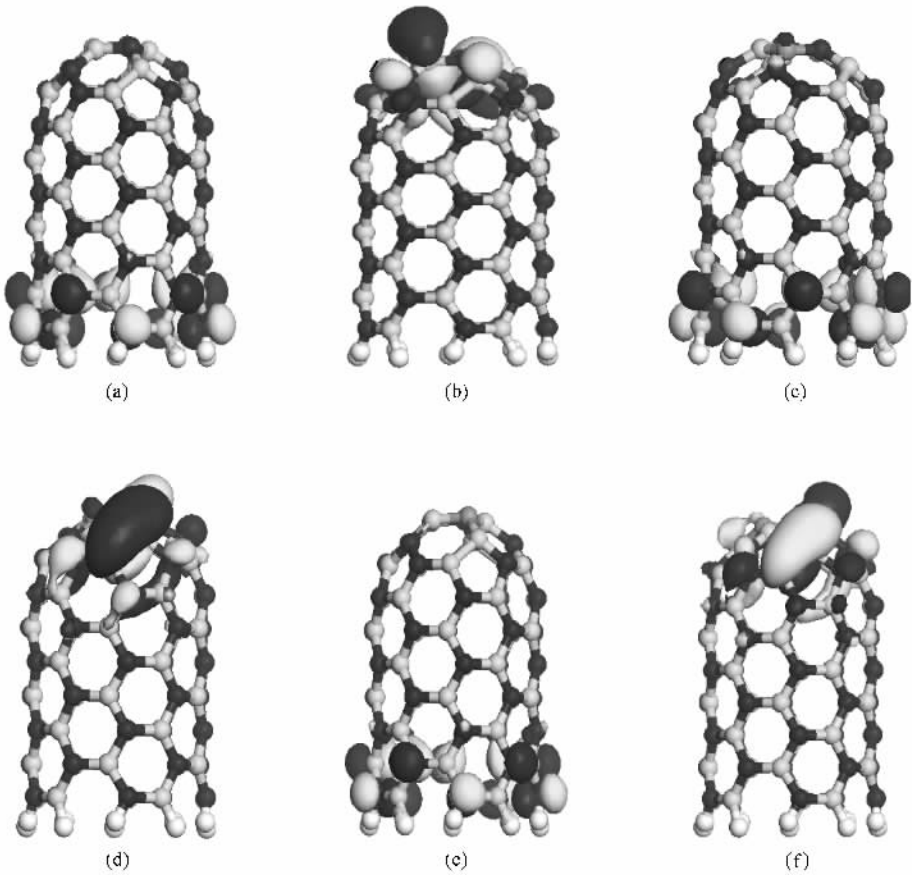


图 3 各体系在 $E = 10\text{ eV/nm}$ 下 HOMO 和 LUMO 分布 (a)(b)纯 BNNT (c)(d) C_{eq} BNNT (e)(f) C_{uneq} BNNT

表 2 各体系在不同外电场 E 下的 LUMO-HOMO 能隙(单位为 eV)

体 系	$E = 3.75\text{ eV/nm}$	$E = 5\text{ eV/nm}$	$E = 10\text{ eV/nm}$
BNNT	1.983	1.392	0.320
C_{eq} BNNT	1.185	1.075	0.798
C_{uneq} BNNT	2.782	2.675	1.418

4. 结 论

对于闭口 BNNT 顶层掺碳体系,运用 DFT 研究

了其电子场发射性能.结果表明,外加电场后掺碳 BNNT 体系的电子性能发生显著的变化.随着电场的增加,费米面向低能端移动幅度以及 E_F 处的 DOS 均有增大.由费能隙、HOMO 和 LUMO 及其能隙分析可知, C_{eq} BNNT 中电子在外电场中易于传输,结果聚集在 CNT 顶端而形成非常高的 LDOS.这些局域分布的电子容易发射到周围真空空间,即 C_{eq} BNNT 具有最佳的电子场发射性能.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Blasé X ,Rubio A ,Louie S G ,Cohen M L 1994 *Europhys. Lett.* **28** 335
- [3] Rubio A ,Corkill J L ,Cohen M L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 5081
- [4] Suryavanshi A P ,Yu M ,Wen J ,Tang C ,Bando Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2527
- [5] Chang C W ,Han W Q ,Zettl A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 173102
- [6] Park N ,Han S ,Ihm J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125401
- [7] Akdim B ,Duan X F ,Pachter R 2003 *Nano Lett.* **3** 1209
- [8] Maiti A ,Andzelm J ,Tanpipat N 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 02
- [9] Zhang G ,Duan W H ,Gu B L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2589
- [10] Hou S M ,Shen Z Y ,Zhang J X ,Zhao X Y ,Xue Z Q 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 179
- [11] Su C Y ,Jiang Z Y ,Chen Y L ,Leou K C ,Tsai C H 2007 *Diam. Relat. Mater.* **16** 1393
- [12] 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
- [13] Delley B 1990 *Chem. Phys.* **92** 508
- [14] Wang L D ,Zhou J Q ,Cao Q X 2003 *Mater. Sci. Technol.* **19** 371
- [15] 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]
- [16] Kim C ,Kim B ,Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18

First principles study of electron field emission from the system of BN nano tuber capped and doped with carbon atom^{*}

Chen Guo-Dong Wang Liu-Ding[†] An Bo Yang Min

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

(Received 17 December 2008 ; revised manuscript received 22 December 2008)

Abstract

The electron field emission performances of BN nano tube (BNNT) capped and doped with one carbon atom are investigated through the first principles calculations. The results show that the electronic structures of the systems change obviously. The shift of margin of the density of states (DOS) towards low energy position increases as the applied electric field and the highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap decrease. The analyses of DOS , local DOS , HOMO , LUMO and their gap consistently indicate that C_{eq} BNNT system is more propitious to the electron field emission than other systems.

Keywords : BN nano tube , carbon atom doping , first principles

PACC : 7125X , 3120J , 7115M

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

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