

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

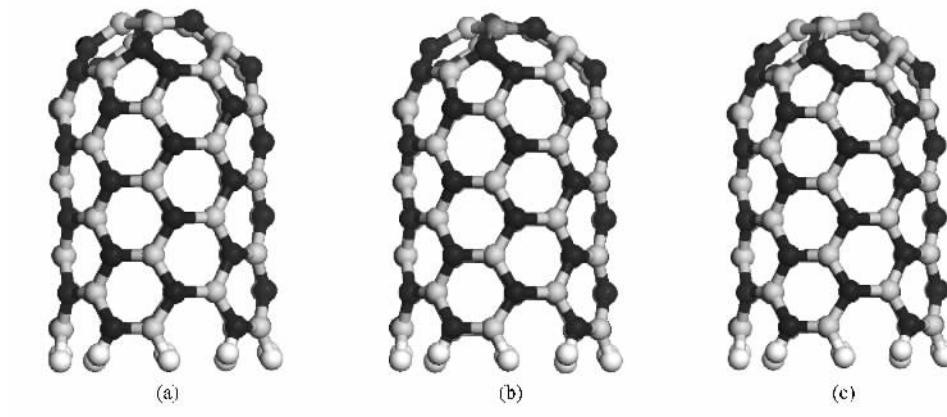


图 1 纯 BNNT 及掺杂模型 (a) 纯 BNNT (b) C_{eq} -BNNT (c) C_{uneq} -BNNT

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

$$E_{form} = (E_{doping} - E_{pure}) - (E_C - E_X),$$

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(即赝能隙)^[15]见表 1, 表 1 中赝能隙以 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 与赝能隙的变化规律, 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, 掺杂体系赝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

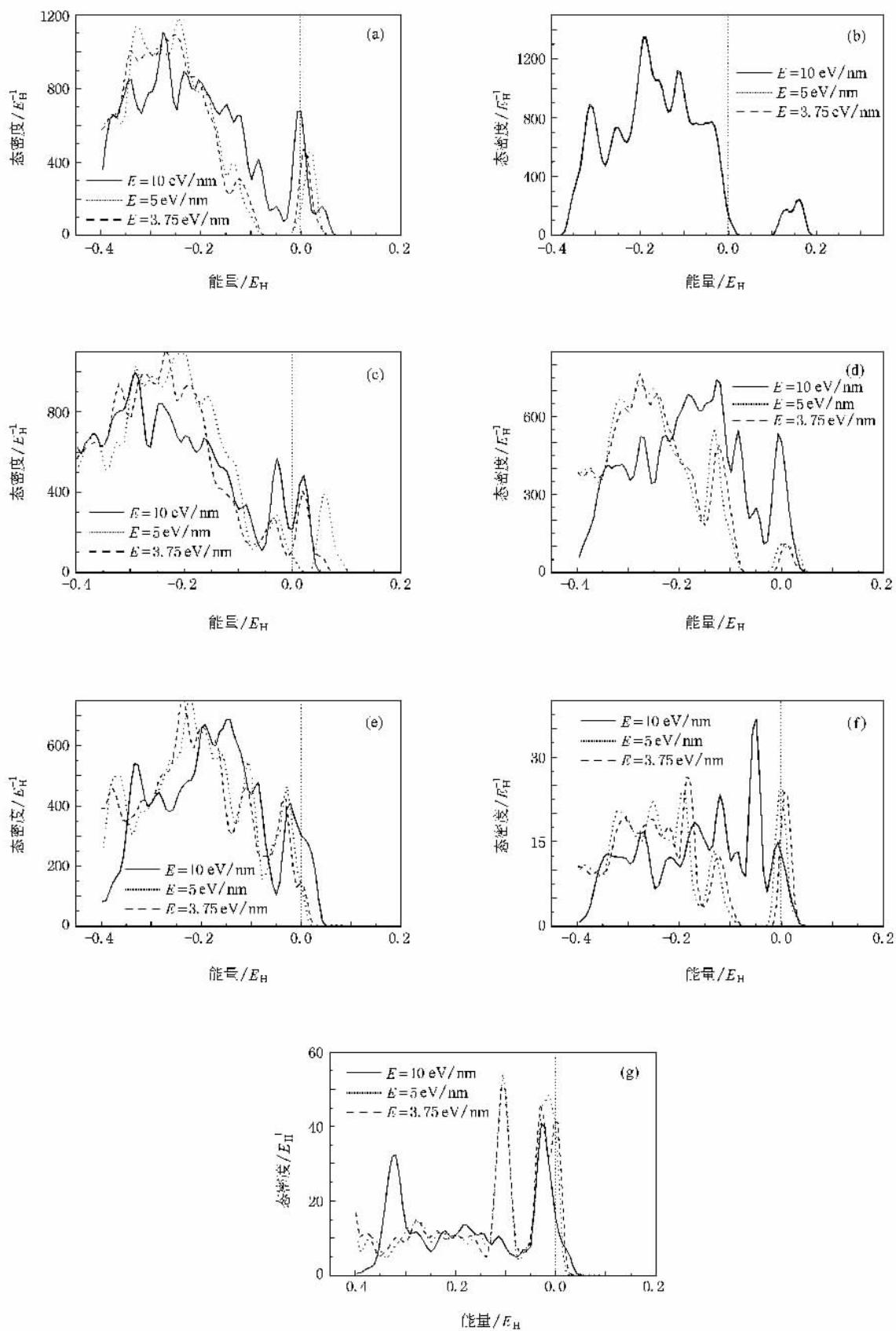


图 2 体系在不同外电场下的 DOS 和 LDOS 分布 (a)(b) 和 (c) 分别为 C_{eq} BNNT, 纯 BNNT 和 C_{uneq} BNNT 的 DOS (d) 和 (e) 分别为 C_{eq} BNNT 和 C_{uneq} BNNT 帽端的 LDOS (f) 和 (g) 分别为 C_{eq} BNNT 和 C_{uneq} BNNT 中碳的 LDOS

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 处态密度及赝能隙

体 系	$E = 10 \text{ eV/nm}$		$E = 5 \text{ eV/nm}$		$E = 3.75 \text{ eV/nm}$	
	DOS/ E_H^{-1}	赝能隙/ E_H	DOS/ E_H^{-1}	赝能隙/ E_H	DOS/ E_H^{-1}	赝能隙/ 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

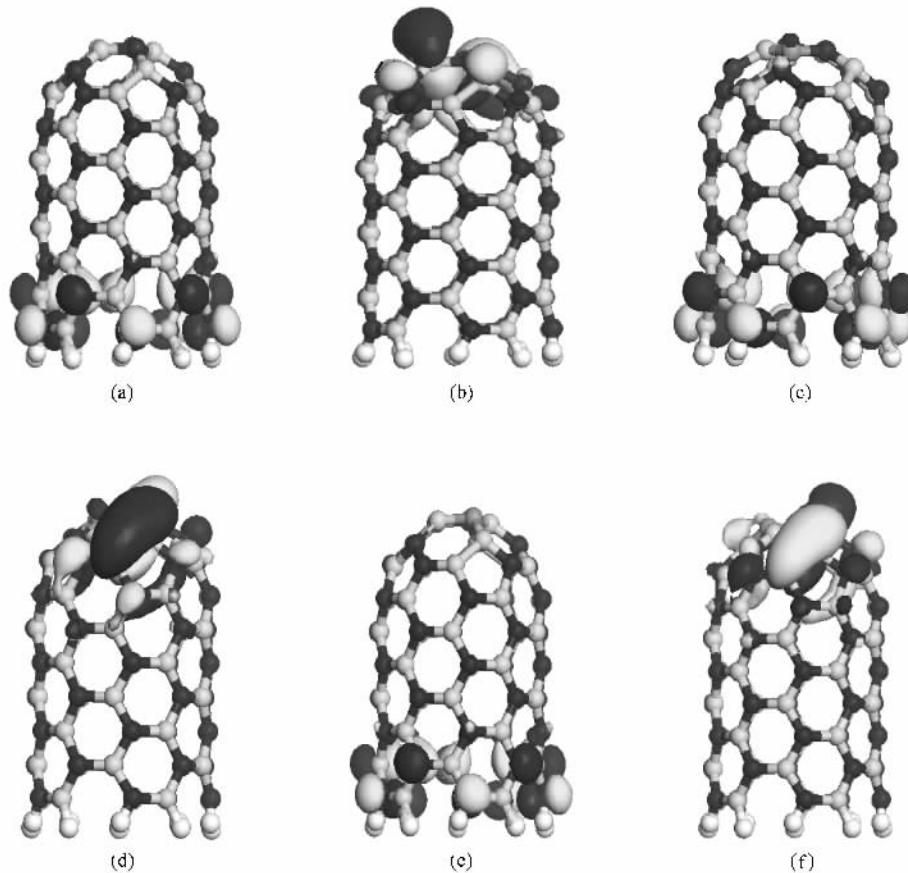


图 3 各体系在 $E = 10 \text{ eV/nm}$ 下 HOMO 和 LUMO 分布 (a)(b)纯 BNNT (c)(d) C_{eq} BNNT (e)(f) C_{uneq} BNNT

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.由赝能隙、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 ,Jhm 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 ,Juang 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