

氮掺杂及水分子吸附碳纳米管电子场 发射第一性原理研究*

陈国栋 王六定† 安博 杨敏 曹得财 刘光清

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2008 年 7 月 21 日收到, 2008 年 8 月 1 日收到修改稿)

对闭口碳纳米管(CNT)顶端分层掺氮及吸附不同数目水分子体系,运用第一性原理研究了有电场存在时的电子场发射性能.结果表明,掺氮并吸附水分子的CNT结构稳定,外电场愈强、水分子数愈多,体系态密度(DOS)向低能端移动幅度愈大且最高分子占据轨道(HOMO)最低分子空轨道(LUMO)能隙愈小.吸附能、DOS/LDOS、HOMO/LUMO及其能隙分析一致表明,第三层氮掺杂CNT吸附不同数目水分子体系的场发射性能最佳.

关键词:氮掺杂,水吸附,密度泛函理论,电子场发射

PACC: 7125X, 3100

1. 引言

闭口碳纳米管(CNT)^[1]因其高的长径比、优异的力学、电学和化学性能等,已成为世界范围纳米领域的研究热点^[2].由于CNT在场发射方面有着巨大的应用前景,引发了其在真空电子学领域研究的热潮并取得了飞速发展.CNT场发射显示器的问世^[3]、CNT排列方向与场发射性能的关系^[4]、CNT尖端电子场发射功函数的测定^[5]和CNT阵列场发射电流的提高^[6]等成果表明,CNT场发射研究的不断进步.电场作用下闭口CNT的DOS变化对电子场发射影响的研究^[7]、CNT顶端氧掺杂以提高场发射性能^[8]、O₂吸附CNT场发射性能的第一性原理计算^[9]、H₂O吸附提高场发射电流的机理研究^[10]、CNT尖端B与N取代掺杂对场发射性能影响的研究^[11]和最近的分子吸附和元素掺杂对CNT场发射性能的影响研究^[12-14]更使该领域的理论与实验研究进入新的阶段.

制备掺杂的CNT难免吸附有多种分子,且目前对掺杂加吸附CNT场发射性能的研究少有报道.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CNT

分层氮掺杂及吸附不同数目水分子的场发射性能.

2. 模型及计算方法

本文选取最常见的顶端封闭(5,5)型CNT进行分层氮掺杂与吸附不同数目水分子的场发射性能研究.CNT(40个原子)端部管帽为C₆₀半球(30个原子),另一端用氢原子(10个)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不同原子层.用N_αCNT + βH₂O表示各种体系,其中α = 1, 2, 3, 4分别为第一、第二、第三与第四层掺氮,β = 0, 1, 3, 5分别表示吸附的水分子数.吸附水分子距顶端平均约0.3 nm,其模型见图1.

利用以DFT为基础的DMol3程序包^[15]进行计算.采用LDA下的PWC形式对各种体系进行几何结构优化,获得掺杂加吸附CNT的基态构型.能量计算时交换-关联势选择GGA近似下的PW91形式.

3. 结果分析与讨论

3.1. 吸附能计算

* 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

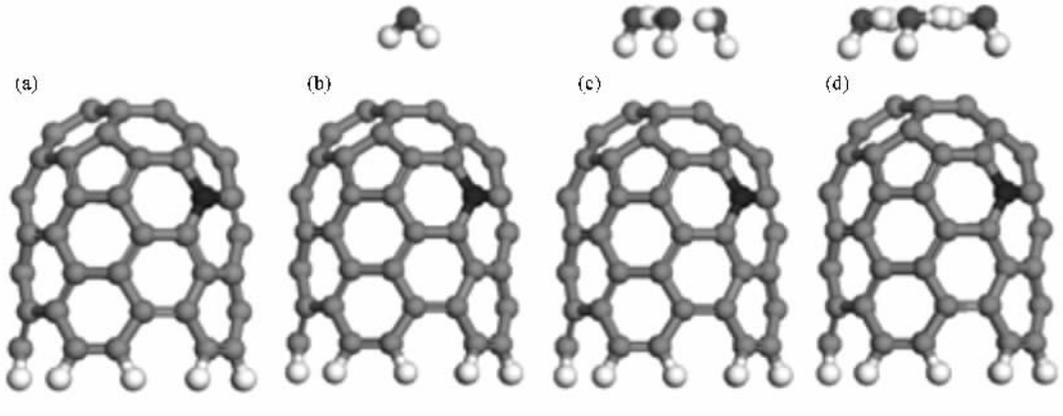


图 1 优化后的体系结构 (a) N_4 -CNT (b) N_4 -CNT + H_2O (c) N_4 -CNT + $3H_2O$ (d) N_4 -CNT + $5H_2O$

为深入研究 N_n -CNT + βH_2O 的场发射性能,对各体系的优化模型加载不同电场进行计算分析.表 1 给出不同外场下吸附能^[13]的计算结果.吸附能表达式为

$$W_{ad}(E = x \text{ eV/\AA}) = W_{N_n\text{-CNT}}(E = x \text{ eV/\AA}) + W_{\beta H_2O}(E = 0) - W_{N_n\text{-CNT}+\beta H_2O}(E = x \text{ eV/\AA}),$$

式中

$$W_{N_n\text{-CNT}}(E = x \text{ eV/\AA})$$

与

$$W_{N_n\text{-CNT}+\beta H_2O}(E = x \text{ eV/\AA})$$

分别为 $E = x \text{ eV/\AA}$ 时 N_n -CNT, N_n -CNT + βH_2O 的能量, $W_{\beta H_2O}(E = 0)$ 为 $E = 0 \text{ eV/\AA}$ 时 βH_2O 的能量.

不同外场下体系吸附能的计算结果见表 1,变化规律如图 2 所示.该图表明 随吸附水分子数增多及外电场增强 吸附能依次增加;且随外电场增强, N_n -CNT 对水分子的吸附由物理吸附转变为化学吸附,这与文献 16 报道的规律相符,并为电子场发射提供了结构保障^[10].

表 1 不同外电场下各种体系的吸附能(单位: eV)

水分子数		OH_2O			H_2O			$3H_2O$			$5H_2O$		
		0	0.5	1	0	0.5	1	0	0.5	1	0	0.5	1
掺杂原子层	第一层	-	-	-	0.046	0.4	0.971	0.747	1.618	2.748	1.824	2.429	3.393
	第二层	-	-	-	0.045	0.513	1.129	0.782	1.733	2.97	1.873	3.067	4.635
	第三层	-	-	-	0.049	0.481	1.052	0.785	1.73	2.963	1.738	2.967	4.590
	第四层	-	-	-	0.054	0.505	1.102	0.804	1.744	2.971	1.77	3.144	4.653

3.2. 电子结构分析

为进一步从电子结构出发讨论 N_n -CNT + βH_2O 的场致发射,计算出不同外电场下各体系的 DOS/LDOS, HOMO/LUMO 分布.图 3 给出 N_3 -CNT + $5H_2O$ 在外电场下的 DOS 曲线(其他体系的 DOS 分布与此类似).利用峰分离技术^[17],由图 3 及其他体系 DOS 图确定的 E_f 处 DOS 值及两邻近峰位间距(即能隙)分布规律见图 4 和图 5. DOS 分布曲线及图 4 反映出加载外电场后 E_f 处 DOS 的变化规律:随外电场增加,一方面, DOS 曲线整体向低能端移动,相应

的反键态峰位更靠近 E_f ,与 Kim 等^[7]总结的规律相符.表明电子占据反键态的几率增大;另一方面,除 N_1 -CNT + βH_2O 的 E_f 处 DOS 随电场先减后增外,另外 3 种体系 E_f 处 DOS 均逐渐增大(见图 4),其原因有待进一步研究.在外电场作用下,各种体系帽端的 LDOS(见图 6)峰位都向 E_f 移动,这是该处 DOS 增加的主要原因.此外,图 5 反映出体系能隙的变化规律:外加电场越强,能隙减小幅度越大,表明体系成键的共价性减弱,金属性增强^[18],非常有利于场发射电子的转移.对比分析可知,本文涉及的各种掺杂 + 吸附体系中, N_3 -CNT + βH_2O 的场发射性能

最优.

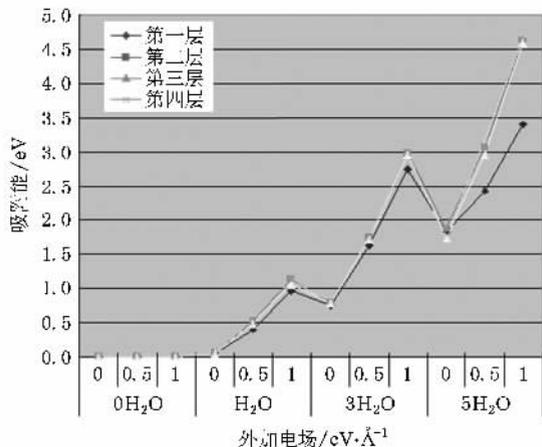


图2 N_6 CNT + βH_2O 体系在不同外电场下的吸附能变化

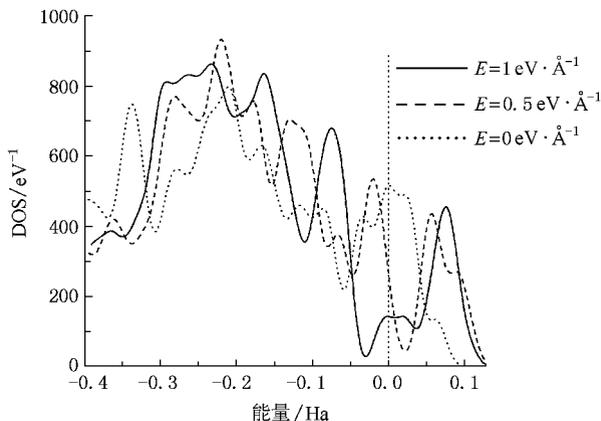


图3 N_3 CNT + $5H_2O$ 体系在不同外电场下的 DOS 分布 1 Ha = 27.2114 eV

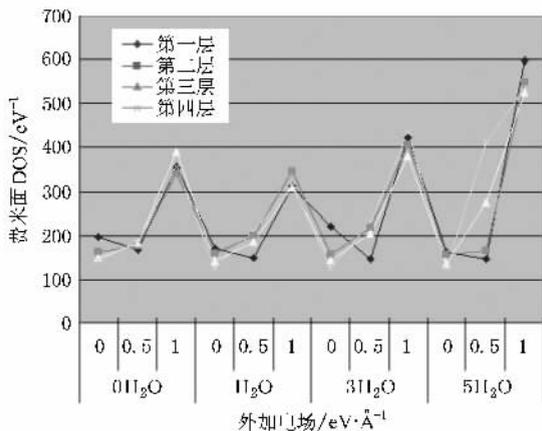


图4 N_6 CNT + βH_2O 体系在不同电场下 E_f 处 DOS

图7示出 N_3 CNT + $5H_2O$ 的 HOMO/LUMO 分布. 显然, HOMO 几乎不受外电场影响, 但电场却使 LUMO 明显不均匀而集中在 N_6 CNT 顶层附近. E_f 处 DOS 主要来自 LUMO 的贡献, 取代掺杂后该轨道主要是水分子、N 原子及顶端碳原子轨道的耦合. 图6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. 能隙 HOMO—LUMO 直接决定着体系的多种性能. 图8反映出 N_6 CNT + βH_2O 体系在不同外电场下该能隙的变化规律. 由图8可见, 随外电场增加, N_1 CNT + βH_2O 和 N_3 CNT + βH_2O 两体系的 HOMO—LUMO 较小, 即处于 HOMO 上的电子很容易被激发到 LUMO 而向周围空间发射.

综上所述, N_3 CNT + βH_2O 有着最优的场发射性能.

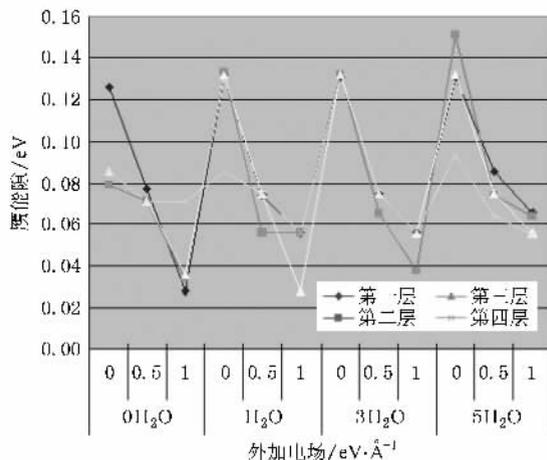


图5 N_6 CNT + βH_2O 体系在不同外电场下带隙变化

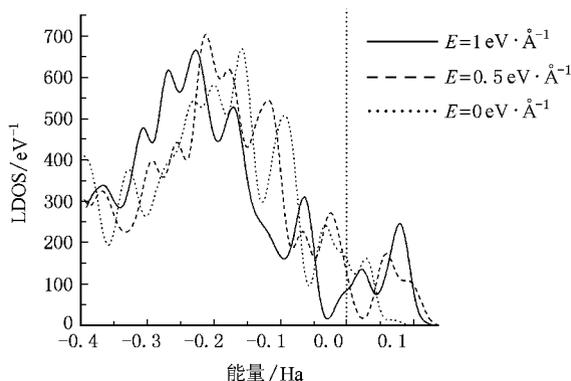


图6 N_3 CNT + $5H_2O$ 体系在不同外电场下帽端的 LDOS

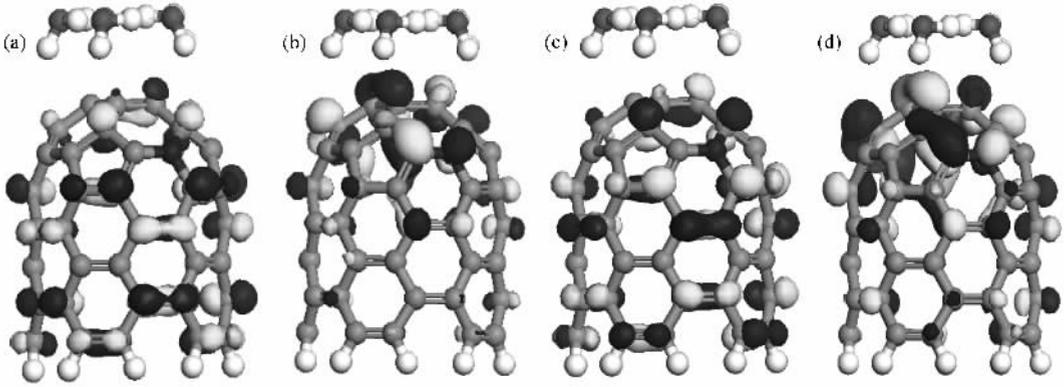


图 7 $N_3CNT + 5H_2O$ 的 HOMO/LUMO 电子密度分布图 (a)(b) 分别为 $E = 0 \text{ eV}/\text{\AA}$ 的 HOMO/LUMO 分布 (c)(d) 分别为 $E = 0.5 \text{ eV}/\text{\AA}$ 的 HOMO/LUMO 分布

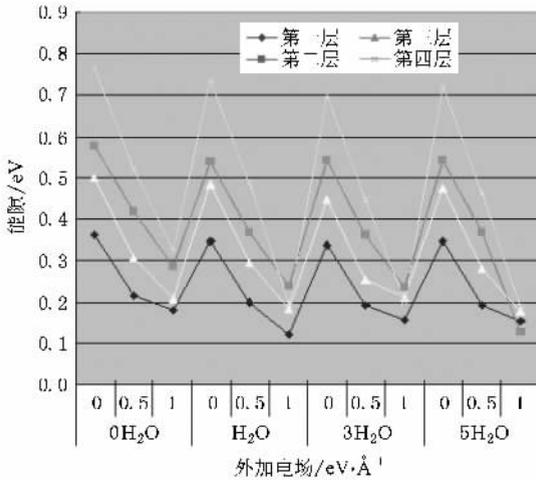


图 8 $N_nCNT + \beta H_2O$ 体系在不同外电场下 HOMO/LUMO 间能隙

4. 结 论

对闭口 CNT 顶端分层掺氮及吸附不同数目水分子的体系, 运用 DFT 研究了其电子场发射性能. 结果表明, 加载电场、掺氮并吸附水分子的 CNT 结构稳定, 随电场及吸附水分子数增加, 费米面向低能端移动幅度以及 E_f 处的 DOS 均在增大. 能隙、HOMO/LUMO 及其间隙分析可得 $N_3CNT + \beta H_2O$ 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 $N_3CNT + \beta H_2O$ 具有最佳的场发射性能.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] de Heer W A, Chatelain A, Ugarte D 1995 *Science* **270** 1179
- [3] Choi W B, Chung D S, Kang J H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129
- [4] Chen Y, Shaw D T, Guo L P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2469
- [5] Gao R P, Pan Z W, Wang Z L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1757
- [6] Gao H, Mu C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5602
- [7] Kim C, Kim B, Lee S M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 18
- [8] Park N, Han S, Ihm J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125401
- [9] Akdim B, Duan X F, Pachter R 2003 *Nano Lett.* **3** 1209
- [10] Maiti A, Andzelm J, Tanpipat N 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 02
- [11] Zhang G, Duan W H, Gu B L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2589
- [12] Li Z, Wang C Y 2006 *Chem. Phys.* **330** 417
- [13] Zhou Z, Gao X P 2006 *Carbon* **44** 939
- [14] Tang G Q, Jin S S, Wang H M 2007 *Acta Chem. Sin.* **23** 2776 (in Chinese) [唐国强、晋圣松、王红敏 2007 化学学报 **23** 2776]
- [15] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [16] Qiao L, Zheng W T, Wen Q B, Jiang Q 2007 *Nanotechnology* **18** 155707
- [17] Wang L D, Zhon J Q, Cao Q X 2003 *J. Mater. Sci. Technol.* **19** 371
- [18] Chen 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]

First-principles study of electron field emission from the carbon nanotube with nitrogen doping and H₂O adsorption^{*}

Chen Guo-Dong Wang Liu-Ding[†] An Bo Yang Min Cao De-Cai Liu Guang-Qing

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

(Received 21 July 2008 ; revised manuscript received 1 August 2008)

Abstract

The electron field emission performance of CNT doped with one nitrogen atom in different atomic layers and adsorbed with H₂O molecules of different numbers was investigated through the first-principles calculations. The results show that the structure of the systems investigated is stable. The margin of the density of states (DOS) shifting towards low energy position increases with the applied electric field and the number of water molecules , and the HOMO/LUMO gap decreases with these parameters. The analysis of adsorption energy , DOS/LDOS , HOMO/LUMO and their gap indicates that N₃ CNT + β H₂O system is more propitious to the electron's field emission than other systems.

Keywords : nitrogen doped carbon nanotube , adsorption , density functional theory , electron field emission

PACC : 7125X , 3100

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

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