

# 钠原子吸附碳纳米管场发射性质研究

樊志琴 李瑞

(河南工业大学理学院, 河南 郑州 450001)

**摘要** 利用第一性原理密度泛函的方法对钠原子吸附闭口碳纳米管的场发射性质进行了综合研究,建立了(5,5)闭口碳纳米管吸附不同数量钠原子的吸附模型,并对加电场和未加电场下的模型进行了几何结构分析以及吸附能、离化能、局域态密度、Mulliken电荷分布的计算和分析。计算结果表明吸附能随着电场的增加而变大,吸附稳定性增强。吸附钠原子的碳纳米管在施加外电场后,费米能级附近的局域态密度随着钠原子的吸附而增加。钠原子在碳纳米管中的吸附可以在其尖端表面产生诱导偶极矩导致电荷由碳纳米管向钠原子大量转移,从而驱使电子由碳纳米管尖端发射到真空中,提高了碳纳米管的场发射性能。

**关键词** 光电子学; 场发射; 碳纳米管; 密度泛函; 钠吸附

中图分类号 TN141

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP50.122501

## Study of Field Emission Properties of Na Adsorption at Tips of Carbon Nanotubes

Fan Zhiqin Li Rui

(College of Science, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China)

**Abstract** We report a density functional theory (DFT) study regarding the effects of Na on field emission of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs). Specifically, a comprehensive examination is carried out to investigate the effects of Na adsorbed on capped C(5,5) armchair SWCNT tips. A capped (5,5) carbon nanotubes model with different Na atoms adsorbed is built, and the adsorption energy, ionization potential, local density of states, Mulliken charge population of the model with and without the applied electric field are calculated and analyzed. The Mulliken charge population analysis shows that the charges are redistributed and accumulated on the tip. Under an applied electric field, the number of Mulliken charges that transfer from the carbon nanotube body to its tip increases with the increase of the number of Na atoms. The local density of states at the Fermi level increases with the adsorption of Na atoms. These results reveal that the field emission properties of carbon nanotubes can be enhanced by the adsorption of Na atoms.

**Key words** optoelectronics; field emission; carbon nanotube; density functional theory; Na adsorption

**OCIS codes** 250.5230; 160.4236

## 1 引言

碳纳米管由于其低电场下具有高强度的电流发射密度和优良的场发射性能而被广泛研究<sup>[1-3]</sup>。碳纳米管不同的生产过程和不同的处理会产生不同程度的场发射结果。近年来,在室温下经过自组装生产高分辨率碳纳米管阴极已经被报道。尽管这些技术已经取得很大的发展,但场发射机理问题仍然没有解决,例如,对闭口碳纳米管场发射实验测得的电流-电压( $I-V$ )性质是偏离 Fowler-Nordheim(F-N)理论的,这种偏离可能来自于电流饱和,也可能来自于表面吸附。

多年来本课题组从实验和模拟计算两方面对氢吸附碳纳米管的场发射性质进行了系统的研究<sup>[4-8]</sup>。研究表明,氢吸附会降低功函数,改善场发射性质,但吸附能较小,吸附不稳定,不利于场发射。类氢原子——碱金属方面,单壁碳纳米管(SWCNT)的碱金属 Cs 掺杂会降低功函数已有文献报道,也有计算表明碳纳米管的 Cs 吸附可以明显地降低其功函数,改善场发射性质<sup>[9]</sup>。然而碳纳米管尖端吸附碱金属 Na 尚见有报

收稿日期: 2013-07-26; 收到修改稿日期: 2013-08-02; 网络出版日期: 2013-11-18

基金项目: 2012年河南省基础与前沿项目(122300410129)

作者简介: 樊志琴(1970—),女,博士,教授,主要从事光电子材料方面的研究。E-mail: fanzhipin69@126.com

道。本文模拟了电场下 Na 吸附碳纳米管的场发射环境,利用密度泛函理论(DFT)研究闭口扶手椅型碳纳米管的 Na 吸附对碳纳米管场发射产生的影响。

## 2 计算方法

构建模型在 Materials Studio 中的 Materials Visualizer 模块中进行,使用扶手椅型(5,5)碳纳米管作为管身,利用  $C_{60}$  分子的一半作为研究对象的帽端,为了提高碳纳米管模拟的稳定性,将碳纳米管另一端的悬挂键用氢原子饱和。利用上述建好的碳纳米管模型,添加所吸附的 Na 原子,根据吸附 Na 原子数目的不同,建立了 5 个模型,分别是原始的闭口碳纳米管、吸附一个 Na 原子的闭口碳纳米管(覆盖度为 1%)、吸附两个 Na 原子的闭口碳纳米管(覆盖度为 2%)、吸附 5 个 Na 原子的闭口碳纳米管(覆盖度为 6%)和吸附 6 个 Na 原子的闭口碳纳米管(覆盖度为 7%)。

所有计算都采用 Materials Studio 中的第一性原理密度泛函理论计算模块 Dmol<sup>3</sup> 来完成<sup>[10]</sup>。为了使计算出的结果尽可能地合理准确,首先要对所建模型进行几何结构优化,得到最低最稳定的基态结构。在模型几何优化的自洽迭代循环过程中,采用局域密度近似中的 Perdew-Wang 算来交换关联能。然后对几何优化后的吸附碳纳米管模型进行总能量的计算,并且同时计算其电子结构和各种电学性质。在此过程中选用广义梯度(LDA)近似,并选取 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)算法来进行关联梯度修正。在局域原子轨道基矢上展开全电子自旋限制非对称的 Kohn-Sham 波函数。原子轨道设置采用更适合单壁碳纳米管模型的双值扩展(DNP)基矢。为确保计算的准确性,截止半径统一选取为 0.52 nm。自洽过程是在能量和电子密度的收敛标准达到  $10^{-5}$  a. u. 下完成的。

本计算中所加电场为匀强电场,方向沿着碳纳米管的纵向轴,由帽端指向管末端。分别采用了大小为 2.5 eV/nm 和 5.0 eV/nm 的外加电场。外加电场对碳纳米管自身的结构产生的影响很小,可以忽略不计。

## 3 计算结果分析

### 3.1 结构分析

经过优化后的 5 个模型如图 1 所示。我们发现不同的吸附位置和 Na 原子数量会对碳纳米管结构产生一定的影响。结构分析结果如表 1 所示,表中  $Na-SWCNT_p$  和  $Na-SWCNT_b$  分别表示 Na 原子到 SWCNT 中五边形和六边形的距离,括号内的数值对应 SWCNT 中六边形吸附的 Na 原子。

在闭口碳纳米管吸附一个 Na 原子的模型[图 1(b1),(b2)]中,Na 原子到帽端顶部正中的五边形的距离为 0.226 nm;在吸附两个 Na 原子的模型中,Na 原子到碳纳米管壁中六边形的距离变小了,为 0.217 nm。从空间上看,闭口(5,5)碳纳米管帽端最多能吸附 6 个 Na 原子,一个在帽端顶部正五边形中部上方,其他 5 个在邻近的正六边形上方[图 1(e1),(e2)]。在这个模型中,与五边形对应的 Na 到五边形的距离为 0.252 nm,可能是由于受到吸附其他 Na 原子簇的影响,稍大于吸附一个 Na 原子的情况,其他 Na 原子到正六边形的距离为 0.218 nm。

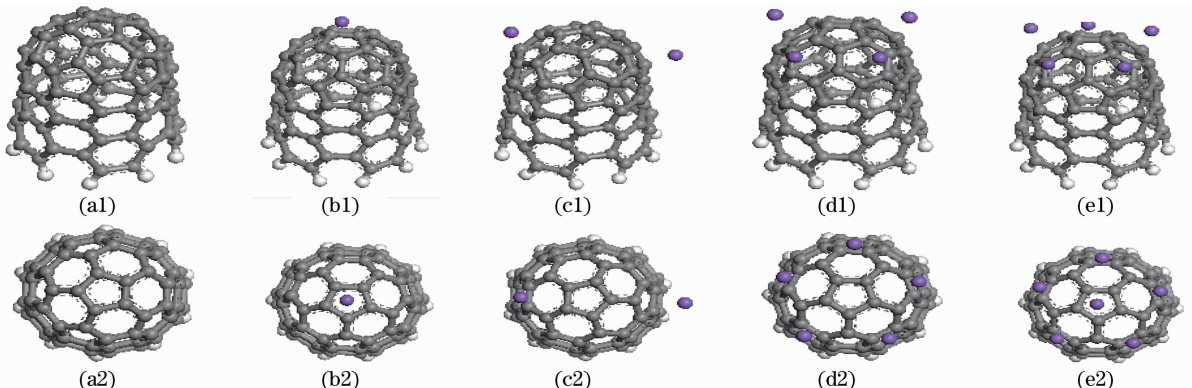


图 1 纯碳纳米管和吸附钠原子碳纳米管模型

Fig. 1 Optimized configurations of Na adsorption at capped tips of C(5,5) SWCNTs

在添加了局域电场后,从表 1 看出,在 2.5 eV/nm 和 5.0 eV/nm 电场强度下,系统结构没有发生变化,可以得出外加电场对碳纳米管的结构是没有影响的。

表 1 吸附钠原子闭口碳纳米管的结构参数(单位: nm)

Table 1 Structural parameters for capped SWCNT tips (unit: nm)

$E / (\text{eV/nm})$		Structural parameter /nm			
Na-SWCNT <sub>p</sub>	0.226	—	—	—	0.252
Na-SWCNT <sub>h</sub>	0	—	0.217	0.216	0.218
Na-Na	—	—	0.847	0.404	0.392(0.366)
Na-SWCNT <sub>p</sub>	0.225	—	—	—	0.252
Na-SWCNT <sub>h</sub>	2.5	—	0.217	0.216	0.218
Na-Na	—	—	0.847	0.404	0.392(0.366)
Na-SWCNT <sub>p</sub>	0.225	—	—	—	0.252
Na-SWCNT <sub>h</sub>	5.0	—	0.217	0.216	0.218
Na-Na	—	—	0.847	0.404	0.392(0.366)

### 3.2 吸附能

由吸附能可以判定吸附的稳定性。吸附能是指把吸附物从碳纳米管帽端分离至无穷远处时所需要的能量,此处定义为吸附之前纯碳纳米管的能量  $E_{\text{NT}}$  与吸附物的能量  $E_{\text{ad}}$  之和减去吸附后整个体系的能量  $E_{\text{NT+ad}}$ :

$$E_{\text{A}} = E_{\text{NT}} + E_{\text{ad}} - E_{\text{NT+ad}}.$$

这种吸附能的定义方式已经被广泛使用。吸附能的正负号可以说明系统进行的吸附过程是放热反应还是吸热反应,吸附能越大,则吸附越稳定。

计算出的吸附能如表 2 所示,这些吸附能的数值是相对于每个 Na 原子而言的。

表 2 不同电场下的吸附能

Table 2 Adsorption energies for capped SWCNTs with and without the applied electric field

$E (\text{eV/nm})$	Adsorption energy /eV			
0	2.45	3.54	3.81	4.08
2.5	3.81	4.90	6.26	5.17
5.0	4.35	5.71	8.71	8.16

从计算结果可以看出,所有模型的吸附能为正,是放热过程,可以认为这样的吸附结构是稳定的。在不加电场的情况下,随着 Na 原子吸附数量的增多,吸附能也是逐渐增大的,因此整个系统也是愈加稳定的。而在施加电场后各个模型的吸附能也是增大的,并且电场越强,吸附能越大,从而系统越稳定。在电场的作用下,可以看到,吸附 6 个钠原子的吸附能比吸附 5 个钠原子的略小,因此我们可以得出,在电场作用下吸附 5 个钠原子的模型是最稳定的,最有利于电子发射。

### 3.3 离化能

第一离化能一般称为离化能,是指系统失去一个电子的能量和中性状态的能量差,其公式为

$$P_1 = E_{\text{NT+ad}}[N_e = 1, E = E_{\text{FE}}] - E_{\text{NT+ad}}[N_e = 0, E = E_{\text{FE}}],$$

式中  $N_e$  表示电子数,  $E_{\text{FE}}$  表示有电场情况下。离化能反映出系统放出电子的难易,离化能越低,系统越容易发射电子。碳纳米管是一维结构,在具体的场发射过程中,能量离散的价电子被传导至帽端,然后在外电场作用下穿越表面势垒到达真空状态。在吸附了钠原子后,钠原子使得电子更容易在帽端聚集,从而更容易射出电子,进而改善场发射性能。离化能结果见表 3。

表 3 钠吸附闭口碳纳米管在不同电场下的离化能

Table 3 First ionization potential for capped SWCNTs with and without the applied electric field

$E/ (\text{eV/nm})$	Ionization potential /eV				
0	5.99	5.44	4.35	4.08	4.08
2.5	4.35	4.08	3.27	2.18	2.45
5.0	3.81	2.72	1.91	0.54	0.82

从计算结果可以看出,在没有电场的情况下,吸附钠原子后会使离化能降低,5个钠原子和6个钠原子的吸附模型离化能没有变化。这表明,钠吸附可以降低离化能,当钠原子数量比较多时,钠原子团簇对系统离化能几乎没有影响。在有电场的情况下,可以看到,各个模型的离化能都明显减小,在钠原子形成团簇的情况下尤其明显。从表中可以看到,吸附5个钠原子的情况下离化能降低最明显,最有利于电子发射,这和前面的吸附能分析结果是一致的。

### 3.4 局域态密度

由前面的分析可以得出在所设计的吸附模型中,吸附5个钠原子的情况下离化能降低最明显,最有利于电子发射。为了进一步地分析研究其场发射机理,又对碳纳米管吸附5个钠原子模型的帽端前两个碳原子层上的局域态密度(LDOS)进行了计算。碳原子层的表示如图2所示,计算的是2,3层上碳原子的局域态密度。首先计算了无电场和5.0 eV/nm电场下吸附5个钠原子的碳纳米管模型的局域态密度,如图3所示。图中横坐标零点处为费米面,由于碳纳米管的场发射主要来源于费米面附近的电子态,因此我们只关注费米面附近的电子态。费米面处的态密度不为零,因此此时模型具有金属性。还可以看到在电场下费米面处的态密度由曲折变得明显平滑,这说明费米面处的电子在电场的作用下分布变得更加均匀,从而更容易运动,更有利于场发射。

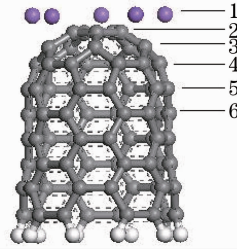


图2 模型中的层数示意图

Fig. 2 Numbers of layers in the model

接着计算了在5.0 eV/nm电场下吸附5个钠原子和未吸附钠原子的碳纳米管帽端前两个碳原子层上的局域态密度,如图4所示。可以看到,钠原子吸附的效果很明显,费米面处的态密度明显增大,其占据电子态的数目是钠原子吸附前的两倍。费米面上态密度增加,说明费米面处的活跃电子增多,出现了额外的电子态。在场发射过程中,这些额外的电子态中的活跃电子比常规电子态中的电子更容易发生隧道贯穿,费米面处的电子更容易发射到真空中去。

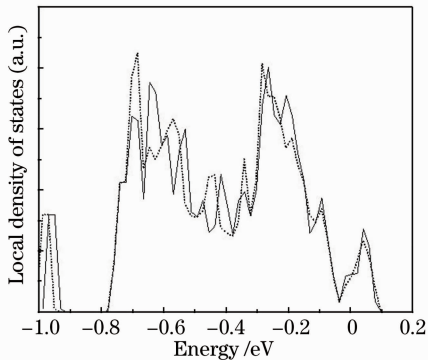


图3 无电场(实线)和5.0 eV/nm电场(点线)下吸附5个钠原子碳纳米管的态密度,费米能在能量零点处

Fig. 3 LDOS at the first two layers for CNT with five Na atoms with 5.0 eV/nm (dotted line) and without (solid line) applied electric field. The Fermi level is set to zero

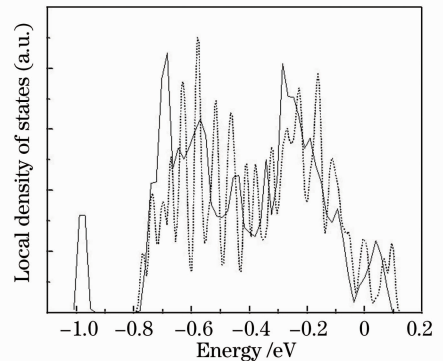


图4 吸附5个钠原子(点线)和未吸附钠原子(实线)的碳纳米管在5.0 eV/nm电场下的态密度,费米能在能量零点处

Fig. 4 LDOS at the first two layers for the CNT with five Na atoms (dotted line) and without Na atom (solid line) at 5.0 eV/nm applied electric field. The Fermi level is set to zero

### 3.5 Mulliken 布居分析

在碳纳米管场发射过程中,碳纳米管中电子的分布对电子的传导起着非常重要的作用,电子沿着碳纳米管身传输,越过表面势垒,由碳纳米管尖端发射到真空中。为了了解碳纳米管场发射中的电子分布情况,对吸附 5 个钠原子的碳纳米管模型进行了 Mulliken 布居分析。

图 5 是无电场和 5.0 eV/nm 电场下吸附 5 个钠原子的碳纳米管模型的 1~6 层原子的平均 Mulliken 电荷分布。层数的划分如图 2 所示。

从图 5 可以看出,添加了电场后,第一层也就是钠原子层的正电荷明显增多,这说明在电场作用下电子被大量释放到真空中,使得该层的正电荷分布明显增大。2~6 层是碳纳米管的电荷分布,变化不大,这是因为碳纳米管尖端发射出电子后,留下的空穴会立即使管底的电子补充上来,由于(5,5)型碳纳米管具有明显的金属性质,整个管身非常有利于电子的传导,管尾的电子源源不断地传导过来并填充管身上的空穴,从而形成稳定连续的场发射电流。

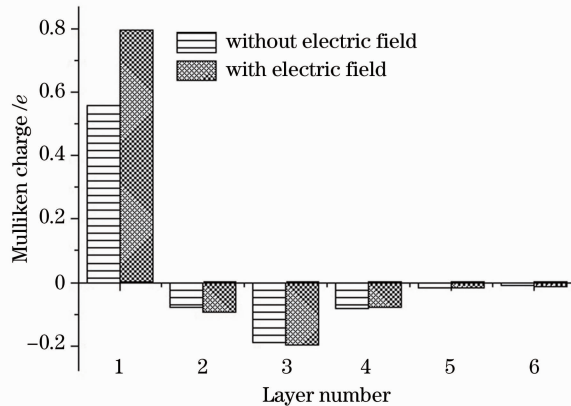


图 5 吸附 5 个钠原子的碳纳米管模型在有无电场下的原子 Mulliken 电荷分布图

Fig. 5 Mulliken charge populations of CNT for 5 Na atoms adsorption with and without applied electric field

图 6 是 5.0 eV/nm 电场下吸附 5 个钠原子和未吸附钠原子的碳纳米管模型的 Mulliken 电荷分布。从图 6 可以看到,电场下未吸附钠原子的碳纳米管的前三层也就是 2~4 层的 Mulliken 电荷分布变化不大,而在经过了钠吸附后,Mulliken 电荷分布变化比较明显,并且电荷由正电荷变化为负电荷。这表明,电场下的碳纳米管经过钠吸附后,尖端聚集电荷的能力明显增强,尖端的电子含量明显增加,这也就意味着场发射电流会明显增大。

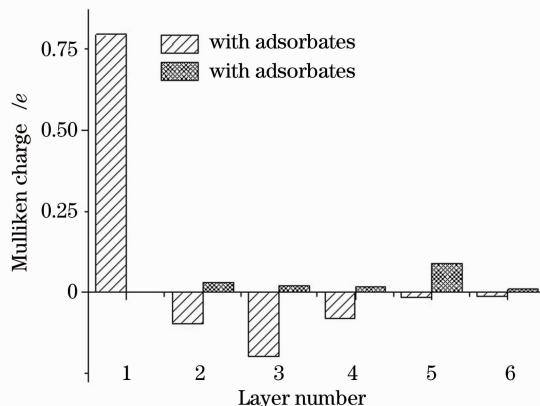


图 6 吸附 5 个钠原子和未吸附钠原子的碳纳米管模型在电场下的原子 Mulliken 电荷分布图

Fig. 6 Mulliken charge populations of CNT for the CNT with 5 Na atoms and without Na atom at 5.0 eV/nm applied electric field

以上计算结果表明,碳纳米管吸附钠原子后,其场发射性能得到显著增强。增强的原因是外来 Na 原子吸附于表面后,由于这类原子易失去其价电子,会使自由电子密度在吸附原子附近比晶格内部小,引起碳纳

米管表面的电子重新分布,使电子云发生偏向性的积聚,这样就在晶体表面建立了偶极矩方向向内的偶极矩层。当内部电子穿过表面时,将受到偶极矩层的作用而易于逸出,从而使功函数降低。

## 4 结 论

使用第一性原理密度泛函方法对钠原子吸附闭口碳纳米管的场发射性质进行了研究,建立了(5,5)闭口碳纳米管吸附不同数量钠原子的吸附模型,并对不同电场下的模型进行了几何结构分析以及吸附能、离化能、局域态密度、Mulliken 布居分析的计算。计算结果表明,碳纳米管在吸附钠原子后,结构发生了变化,碳纳米管的电荷被重新分布,聚集到碳纳米管的尖端,费米面上的局域态密度明显增大,使离化能降低,电子发射变得更容易,从而改善了场发射性能。

## 参 考 文 献

- 1 Zhang Ling, Wang Yonggang, Yu Haijuan, *et al.*. High-power passively mode-locked fiber laser based on single-walled carbon nanotubes[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(4): 0409002.  
张 玲, 王勇刚, 于海娟, 等. 基于单壁碳纳米管的高功率被动锁模光纤放大器[J]. 中国激光, 2012, 39(4): 0409002.
- 2 Zhang Jie, Chen Yulin, Zhu Yong. Raman spectrum of carbon nanotubes coated by Au nano particles film[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(11): 1115001.  
2 张 洁, 陈俞霖, 朱 永. 碳纳米管和金属纳米粒子复合结构的拉曼光谱特性[J]. 中国激光, 2012, 39(11): 1115001.
- 3 Wen Yuejiang, Xu Xiangdong, He Qiong, *et al.*. Preparation and properties of vanadium oxide-carbon nanotube composite films[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0531002.  
温粤江, 许向东, 何 琼, 等. 氧化钒碳纳米管复合薄膜的制备及特性[J]. 光学学报, 2012, 32(5): 0531002.
- 4 Fan Zhiqin, Zhang Binglin, Yao Ning, *et al.*. Controlled growth of carbon nanotubes and its field emission properties[J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(11): 1991-1993.
- 5 Fan Zhiqin, Zhang Binglin, Yao Ning, *et al.*. Influence of pretreatment conditions of stainless steel substrates on field emission properties of the carbon nanotubes films[J]. J Semiconductors, 2004, 25(11): 1349-1354.  
樊志琴, 张兵临, 姚 宁, 等. 不锈钢衬底的预处理条件对碳纳米管薄膜场发射性能的影响[J]. 半导体学报, 2004, 25(11): 1349-1354.
- 6 Zhiqin Fan, Binglin Zhang, Ning Yao, *et al.*. Carbon nanotube emitters and field emission triode[J]. Chin Opt Lett, 2006, 4(5): 303-305.
- 7 Fan Zhiqin, Zhu Qingfang, Yang Shi'e, *et al.*. Influence of polishing of stainless steel substrates on field emission properties of carbon nanotubes films[J]. J Synthetic Crystals, 2005, 34(5): 954-958.  
樊志琴, 朱庆芳, 杨仕娥, 等. 不锈钢衬底的抛光处理对碳纳米管薄膜场发射性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(5): 953-958.
- 8 Zhang Junde, Fan Zhiqin, Sun Kai. Density functional theory study of influence of hydrogen absorption on the field emission properties of open-ended carbon nanotubes[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2012, 49(9): 092501.  
张君德, 樊志琴, 孙 凯. 氢吸附开口碳纳米管场发射密度泛函研究[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(9): 092501.
- 9 Xiaofeng Duan, Brahim Akdim, Ruth Pachter. A theoretical study of Cs adsorption at tips of single-wall carbon nanotubes; field emission properties[J]. Appl Sur Sci, 2005, 243(1-4): 11-18.
- 10 Qiao L, Zheng W T, Wen Q B, *et al.*. Field emission properties of N-doped capped single-walled carbon nanotubes; A first-principles density-functional study[J]. J Chem Phys, 2007, 126(16): 164702.