

# 碳纳米管场致电子发射新机制<sup>\*</sup>

李志兵 许宁生<sup>†</sup> 邓少芝

(中山大学物理科学与工程技术学院 广州 510275)

郑晓 陈冠华

(香港大学化学系 香港)

**摘要** 基于对长达  $1\mu\text{m}$  的  $(5,5)$  碳纳米管的量子力学计算, 作者发现使碳纳米管具有优异场致电子发射特性的因素除了人们预期的尖端场增强之外, 电荷在纳米管尖端的积累造成有效功函数(真空势垒)的非线性下降也起了非常重要的作用. 对外加电场  $V_{\text{appl}}=10\sim 14\text{V}/\mu\text{m}$  下的碳纳米管进行了计算, 得到与实验结果相近的发射电流.

**关键词** 碳纳米管, 场致发射

## New mechanism for field emission from carbon nanotubes

LI Zhi-Bing XU Ning-Sheng<sup>†</sup> DENG Shao-Zhi

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

ZHENG Xiao CHEN Guan-Hua

(Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Hong Kong, China)

**Abstract** A quantum mechanical simulation is carried out to investigate the field emission mechanism of a  $1\mu\text{m}$  long  $(5,5)$  single-walled carbon nanotube under realistic experimental conditions. Our simulation reveals that the mechanism of field emission is the combination of two effects: (1) shielding of the electric field along the tube away from the tube tip, which leads to the well-known field enhancement but only  $1/4$  of that expected from classical theory; (2) field penetration at the tip resulting in the lowering of the work function or potential barrier, which is recognized as another significant factor contributing to the strong electron emission. The combination of (1) and (2) gives an emission current that agrees with recent experiments.

**Key words** carbon nanotube, field emission

近年来碳纳米管场致发射引起人们极大的兴趣. 由于碳纳米管的长度和半径比非常大, 人们预期碳纳米管有很大的定域场增强因子, 从而导致碳纳米管在较低外加电场下便可以发射出高密度电子流. 已有一些实验证实碳纳米管确实具有良好的场电子发射特性<sup>[1-3]</sup>. 但对碳纳米管场致发射机制的理论解释仍有疑问. 已经观察到实验结果<sup>[4-6]</sup> 偏离经典的 Fowler-Nordheim 理论<sup>[7]</sup>. 而为了用传统理论解释在每微米十几伏的外加电场下观察到的场致发射实验, 人们不得不假设高达 2000 左右的定域场增强因子.

密度泛函理论(DFT)<sup>[8-10]</sup>和赝势法<sup>[11]</sup>已经被

用于尖端附近的静电场、电荷分布和电子态的计算. 但由于受到计算资源的限制, 目前的计算只能对长度为几个纳米的碳管进行. 为了和实验比较, 人们假设通过增大外加电场一个比例因子, 可以在大大缩短了的碳纳米管中模拟实际实验条件下的碳纳米管场致发射<sup>[1]</sup>比例因子( $L_{\text{tube}}/L_{\text{tip}}$ )中的  $L_{\text{tube}}$  是实际碳管的长度, 通常在  $1\mu\text{m}$  数量级, 而  $L_{\text{tip}}$  是计算所用的

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(优秀创新群体基金, 批准号: 90103028)、中国教育部、高教局和广东省科技局、香港科技局(RGC)资助项目 2004-04-15 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: stsxns@zsu.edu.cn

纳米管长度. 我们认为这个假设是可疑的, 需要验证. 电场经过放大如此高的倍数后可能人为地改变了尖端的电子态. 理论计算表明, 场致发射可能与尖端定域电子态密切相关<sup>[13,14]</sup>. 另外有研究指出, 尖端电荷积累对真空势垒从而对发射电流有显著的影响<sup>[8]</sup>. 但在文献<sup>[8]</sup>中尖端的额外电荷数量并没有被计算出来, 而仅是一种假设. 还有一个理论的疑问是, 单壁碳纳米管能否像金属一样完全屏蔽电场的穿透?

我们对长达  $1\mu\text{m}$  的带盖(5,5)碳纳米管在  $10-14\text{V}/\mu\text{m}$  外加电场下的场致发射进行了量子力学计算<sup>[15]</sup>. 所得的电荷分布和静电势揭示了碳纳米管场致发射的一种新的机制. 和以往的计算不同, 我们考虑了整条管上的电子以及其在金属基底上的镜像电荷的效应. 而且, 根据实际情况, 碳纳米管被处理成一个开放系统, 电子可以从基底金属阴极流进纳米管. 边界条件是

$$V \begin{cases} V_a & \text{阳极} \\ 0 & \text{阴极} \end{cases}, \quad (1)$$

对  $1\mu\text{m}$  长的(5,5)碳纳米管, 这意味着对  $10^5$  个原子进行计算. 这是对计算能力的一个极大的挑战.

在长度为  $1\mu\text{m}$  的纳米管的大部分区域, 静电势可以认为是平滑的, 而在尖端区域电子分布的细节对场致发射影响极大. 因此我们采用一种量子力学和分子力学(QM/MM)的混合方法<sup>[16]</sup>, 对大部分管身作经典处理, 而对管尖 8000 个原子作量子计算. 在经典处理的区域, 电子被认为是点电荷. 由于他们主要通过产生静电场影响场致发射, 人们无需考虑该区域的电子结构细节. 在外加电场  $E_{\text{appl}}$  下, 分子轨道的能量被降低, 其中一些将降低到费米能以下, 因而电子从阴极流入这些轨道形成感生电荷. 而已知电中性(n,n)型碳纳米管在费米能附近的能态密度(DOS)是一常数<sup>[17-19]</sup>, 所以在电场中降至费米能之下的分子轨道数目正比于该处的电势差  $\delta V(z)$ , 即感生电荷的线密度  $\rho(z) \propto \delta V(z)$ . 根据泊松方程

$$\frac{d^2 \delta V(z)}{dz^2} \propto \frac{d^2 \rho(z)}{dz^2} \propto \rho(z), \quad (2)$$

其解为

$$\rho(z) = \rho(L') \exp[-(L' - z)/\lambda], \quad (3)$$

其中  $\lambda$  是感生电荷的衰减长度,  $L'$  是经典处理区和量子力学处理区交接点的长度,  $\rho(L')$  是管尖的感生电荷线密度, 它由量子力学计算所确定.

对尖端区 8000 个原子的量子力学计算采用了杨伟涛的分而治之(DAC)方法<sup>[20]</sup>. 该法把系统分成

一系列子系统并用量子力学分别计算, 子系统之间用一缓冲区连接. 每个子系统有 130-340 个原子不等(接近碳管尖端的子系统小一点). 在计算中假设碳管和金属基底有相同的费米能, 即系统处于平衡状态. 对不太强的发射电流, 这种近似是可以接受的. 通过迭代计算, 达成量子力学计算结果和经典计算结果结果的自洽, 从而确定出(3)式中的  $\lambda$ , 同时得到量子区和经典区的电荷密度和静电势.

我们假设基底金属为钨, 功函数为  $W=4.5\text{eV}$ . 电中性碳纳米管的功函数取为  $\chi=4.68\text{eV}$ <sup>[2]</sup> 在外加电场  $V_{\text{appl}}=14\text{V}/\mu\text{m}$  ( $10\text{V}/\mu\text{m}$ ) 下, 计算得到  $\lambda=0.48\mu\text{m}$  ( $0.45\mu\text{m}$ ) 和  $\rho(L')=0.66$  电子/nm ( $0.50$  电子/nm). 可见近半条纳米管明显带有负电荷. 图 1 的(a), (b)分别是感应电荷在碳管顶层和中间截面的分布, (c)中的大图给出尖端附近逐层电子数, 其周期性结构显示电子在尖端形成驻波, 小图显示在接近尖端的很小区域电子的积累突然猛增. 计算表明, 电压降集中在碳管尖端, 和定域场增强的图像一致, 但场增强因子在数值上比预期的小得多. 如果把(5,5)碳纳米管看作理想金属管, 场增强因子约为 2000. 但我们对  $V_{\text{appl}}=14\text{V}/\mu\text{m}$  ( $10\text{V}/\mu\text{m}$ ) 计算的结果只有 410(310). 仅靠这么小的场增强因子电子是不可能穿越  $4.68\text{eV}$  的真空势垒的. 如何解释低外加电压下观察到的场致发射现象呢?

图 2 可以说明我们的新机制. 在外加电场下, 碳管的费米能(电中性时的费米能)向下弯曲. 点划线为真正的费米能(和钨的一致). 费米能和本征费米能之间的能级将被填充, 使得碳管带上负电. 因此碳纳米管尖端的真空势垒相对于费米能的高度下降. 其后果是使得电子容易发射. 尖端定域场增强效应也同时起作用. 图中尖端处静电场远大于靠近阳极的电场便是由于场增强效应.

发射电流可由准经典近似(WKB)方法估计,

$$I = e\nu q_{\text{exc}} D(E_F), \quad (4)$$

其中  $q_{\text{exc}}$  是尖端第一层原子附近的富裕电子数(即加电场前后的电子数差);  $\nu$  是碰撞频率, 可由  $\pi^*$  电子的能量估计, 近似为  $\nu = E(\pi^*)/h$ . 透射率在 WKB 近似下为

$$D(E_F) = \exp\left[-\frac{2}{h} \text{Im} \int \sqrt{2m(E_F - V(z))} dz\right]. \quad (5)$$

在外加电场  $V_{\text{appl}}=14\text{V}/\mu\text{m}$  ( $10\text{V}/\mu\text{m}$ ) 下计算得到的真空势垒和相应的场发射电流列于表 1 中.

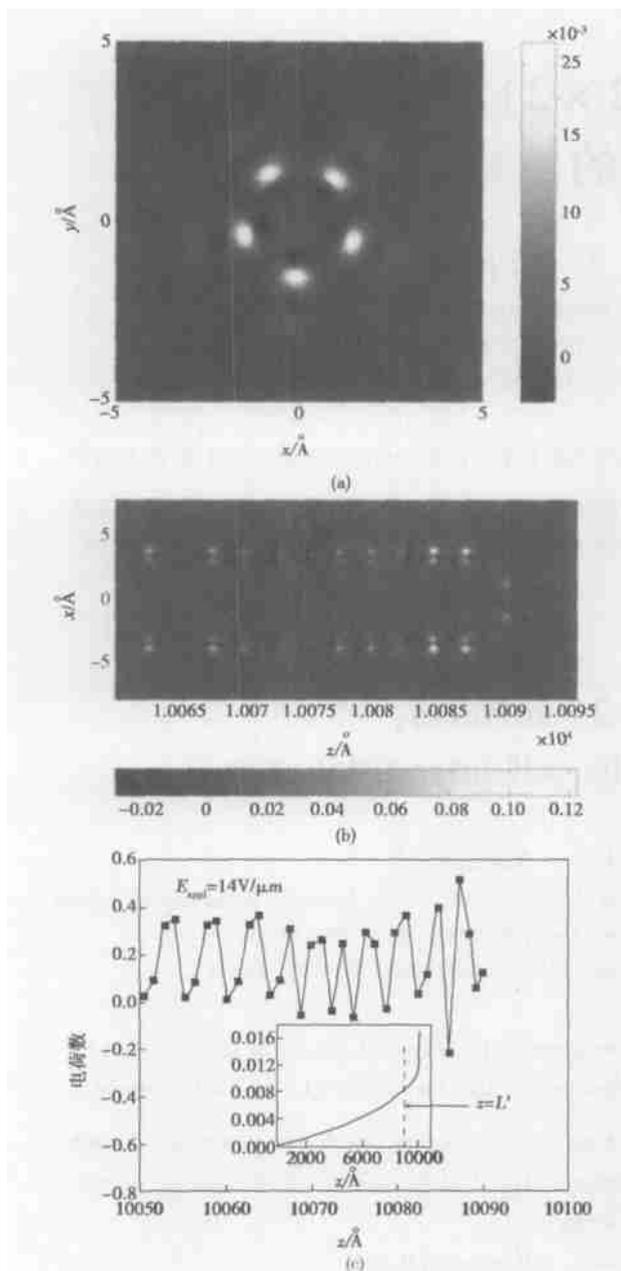


图1 (a)碳管尖端第一层原子的感应电荷;(b)感应电荷在过碳管中轴线截面的分布;(c)感应电荷在每一层原子的分布,最右边为碳管尖端,小图为碳管上感应电荷的整体图像,纵轴为平均每个原子的富裕电子数.外加电压设定为  $14\text{V}/\mu\text{m}$ .图(a)和(b)的电荷密度单位为:  $\text{e}^{-}/\text{\AA}^2$

表1 不同外加电压下的碳纳米管尖端真空势垒高度和场致发射电流强度

$E_{\text{appl}}$	0	$10\text{V}/\mu\text{m}$	$14\text{V}/\mu\text{m}$
尖端势垒	4eV	3.03eV	2.01eV
发射电流	0	0.03pA	2.3pA

结论:我们对  $1\mu\text{m}$  的碳纳米管进行了计算,自洽地得到了碳纳米管上的电荷分布和静电势.据此获得了尖端定域场增强因子,并发现真空势垒相对

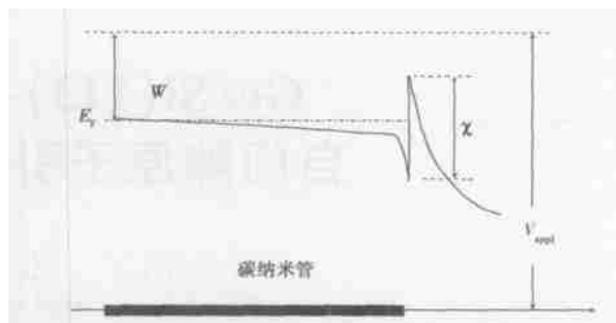


图2 碳纳米管上的静电势( $W$ ,  $E_F$  分别是钨的功函数和费米能.  $\chi$  是中性碳纳米管的功函数.加上外加电压  $V_{\text{appl}}$  后,碳纳米管的费米能弯曲,在本费米能和  $E_F$  之间的电子态将被填充,形成感应电荷.在感应电荷的影响下,真空势垒改变了形状,相对于费米能  $E_F$  的势垒高度大大降低)

于费米能的高度与外加电压密切相关.我们认为,实验看到的碳纳米管场致发射是定域场增强因子和真空势垒下降共同起作用的结果

致谢:作者感谢梁世东、王秀军、赵阳和吴华生的有益讨论.

### 参考文献

- [1] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Science, 2002, 297:788
- [2] Bonard J-M, Kind H, Stöckli T et al. Solid-State Electronics, 2001, 45:893
- [3] Bonard J-M, Salvétat J-P, T. Stöckli et al. Appl. Phys. A, 1999, 69:245
- [4] Schlessler R, Collazo R, Bower C et al. Diamond and Related Materials, 2000, 9:1201
- [5] Sharma R B, Tondare V N, Joag D S et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 344:283
- [6] Collins P G, Zettl A. Phys. Rev. B, 1997, 55:9391
- [7] Gadzuk J W, Plummer E W. Rev. Mod. Phys., 1973, 45:487
- [8] Luo J, Peng L-M, Xue Z Q et al. Phys. Rev. B, 2002, 66:155407
- [9] Han S, Ihm J. Phys. Rev. B, 2002, 66:241402
- [10] Zhou G, Kawazoe Y. Chem. Phys. Lett., 2001, 350: 386
- [11] Buldum A, Lu J P. Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 236801
- [12] Han S, Lee M H, Ihm J. Phys. Rev. B, 2002, 65: 085405
- [13] Han S, Ihm J. Phys. Rev. B, 2000, 61: 9986
- [14] Zhou G, Duan W H, Gu B L. Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 095504
- [15] Zheng X, Chen G H, Li Z B et al. Phys. Rev. Lett., 2004, 92: 106803
- [16] Warshel A, Levitt M. J. Mol. Biol., 1976, 103: 227
- [17] Rao A M, Richter E, Bandow S et al. Science, 1997, 275: 187
- [18] Jishi R A, Bragin J, Lou L. Phys. Rev. B, 1999, 59: 9862
- [19] Wildöer J W G, Venema L C, Rinzler A G et al. Nature, 1998, 391: 59
- [20] Yang W T. Phys. Rev. Lett., 1991, 66:1438
- [21] Zhao J, Han J, Lu J P. Phys. Rev. B, 2002, 65:193401