

单壁碳纳米管中单空位结构演化及相关电子态研究*

周正¹ 王崇愚^{1,2}

1. 清华大学物理系, 北京 100084; 2. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110016

摘要 以带帽(capped)型单壁碳纳米管(SWCNTs)为研究对象, 采用紧束缚方法, 对单壁碳纳米管中单空位导致的几何结构和电子结构的演化进行了系统的研究. 总能-原子间距关系、格位能以及能量过渡曲线表明, 单壁碳纳米管中的单空位将会演化为总能较高的“3DB”型亚稳态结构和总能最低的“5-1DB”型稳定结构. 此外, 文中计算了管壁-尖区不同位置引入空位的不同缺陷体系的空位形成能和电子结构, 分析了空位位置与缺陷体系稳定性之间的关系, 以及对场发射性能的可能影响.

关键词 碳纳米管 单空位 亚稳态 场发射

自1991年Iijima^[1]发现碳纳米管(CNT)以来, 其独特的力学、电学特性以及在纳米器件、场发射等方面的广泛应用前景, 使碳纳米管的微观几何、电子结构及其关联机制的研究成为世界范围内的研究热点. 碳纳米管在生长过程中几乎不可避免的带来各种结构缺陷, 因此, 针对碳纳米管缺陷体系电子结构的研究具有重要的意义. 近几年的研究表明, 碳纳米管尖区的五元环、连接区域的五/七元环、空位等不同种类的拓扑缺陷, 都对其电子结构和场发射等性能带来一定程度的影响.

空位作为实际碳纳米管中常见的缺陷, 近几年引起了很多学者的关注^[2-6]. Ajayan^[2]研究了(10, 10)型单壁碳纳米管(SWCNTs), 并证实含有三个悬挂键(dangling-bonds)的理想空位(ideal vacancy, IV)结构是不稳定的, 三个悬挂键中的两个将结合成键组成一个五元环, 并与剩下的一个悬挂键形成稳定的“5-1DB”结构. Lu^[3]对单壁碳纳米管中的单空位进行了系统的计算, 得到了空位形成能与单壁碳纳米管半径及手性的规律性关系. Krasheninikov^[4]证实, 在用Ar离子对(10, 10)单壁碳纳米管进行低能辐照时, 空位是产生概率最大的缺陷结

构, 并提出这可能是控制碳纳米管结构缺陷的一种手段; 其理论计算表明^[5], “IV”结构低温下是一种宏观长寿命(macroscopically long-lived)的亚稳态, 在较高温度将演化为更稳定的“5-1DB”结构. 一部分学者还用有效质量方法研究了不同空位结构对碳纳米管输运性质的影响^[6].

1 模型和计算方法

我们首先采用(5, 5)型碳纳米管模型, 忽略了垂直或不垂直于管轴的两种C-C键键长的微小差别, 以总能最小为判据得到了C-C键的平衡键长为0.142 nm, 这十分接近于第一原理的计算结果^[7]. 为分析对场发射有重要意义的帽(capped)型结构, 我们以此键长建立了一端带帽型封闭(capped-closed), 一端开放(open)的有限生长型单壁碳纳米管模型, 并选取了(5, 5)/(9, 0)/(10, 10)三种典型结构. 这三种结构分别包含390, 381和790个C原子(帽(cap)区分别由C60和C240构成), 长度都约为4.8 nm.

Mehl等于1996年提出了参数化NRL-TB计算方法^[8]. 它源于“Slater-Koster”TB方法, 以密度

2005-03-25 收稿, 2005-05-24 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 90101004)

E-mail: zhouz02@mails.tsinghua.edu.cn

泛函理论为基础,采用双中心近似和非正交原子轨道基. TB势参数由拟合第一原理计算的能带及总能而确定,具有良好的结构传递性. 近年, Mehl等进一步提出了包括金属、半导体材料等大多数单质及部分二元体系的 NRL-TB 势参数^[9], 在电子结构、空位形成能等方面, 得到了与实验及第一原理计算十分接近的结果^[10], 并发展了可用于分子动力学模拟的 TBMD.

NRL-TB 势的 C 单质参数^[11] 包含 sp 轨道, 是通过简单立方、金刚石、石墨等 6 种结构, 与对应的线性缀加平面波(LAPW)方法计算的能带及总能结果拟合而确定. 因具有良好的结构传递性, 此参数已被一些学者应用到富勒烯和碳纳米管^[12,13] 的计算中. 本文将利用 NRL-TB 方法计算碳纳米管的电子结构, 并利用 TBMD 进行原子弛豫.

2 单空位的结构演化

我们首先以(5, 5)碳纳米管为模型, 通过改变其中相邻两层 C 原子的间距 d , 计算体系总能 E_T 随原子间距的变化曲线, 结果示于(图 1). 根据 Shang 等^[14] 的分析方法, 我们用 Boltzmann 分布函数

$$E_i(d) = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{1 + \exp\left(\frac{d - x_0}{x_1}\right)} \quad (1)$$

对数据进行了拟合, 其中, A_1 , A_2 , x_0 , x_1 为拟合参数. 由(图 1)分析可知, 在原子间距小于 0.24 nm 时, C 原子之间相互作用具有“弹性”特点, 总能对原子间距的改变十分敏感; 而在原子间距大于 0.24 nm 时, C 原子之间相互作用则趋于“范性”特点, 总能随原子间距变化十分平缓.

为研究单空位的结构演化, 首先将(5, 5), (9, 0)两个完整体系进行了整体弛豫, 以便更准确的衡量空位对体系总能的影响. 不失一般性, 我们以管壁上的单空位为研究对象, 即在上述(5, 5)和(9, 0)碳纳米管管壁中部移去一个 C 原子, 形成具有三个悬挂键的理想空位-“IV”结构^[5](图 2); 接着, 对两个“IV”体系进行整体弛豫; 最终(5, 5)和(9, 0)得到了相似的结果: C1, C2, C3 三个原子的位置与弛豫前相比略有变化(图 2), 且两两间距与“IV”相比都略有增加(图 1), 以原子间距为

判据可以认为三个悬挂键之间并没有结合成键.

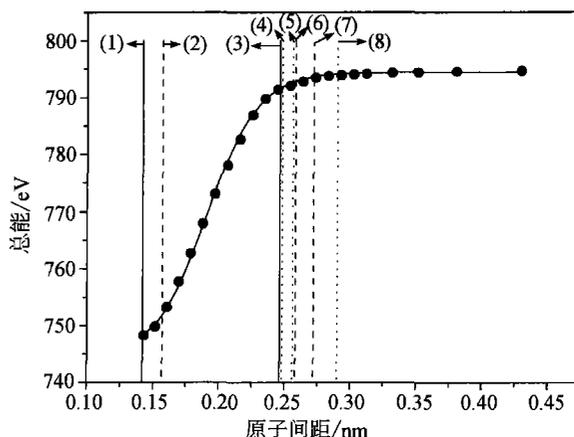


图 1 总能-原子间距曲线

(1) 代表碳纳米管平衡键长 0.142 nm; (3) 代表理想空位即“IV”结构 C1, C2, C3 原子的两两间距为 0.246 nm; (2) 代表(5, 5)“5-1DB-T”中 C2-C3 键长为 0.155 nm, (6), (7) 分别代表 C1-C3 和 C1-C2 间距为 0.258 和 0.272 nm; (4), (5), (8) 分别代表(5, 5)“3DB”中 C1-C3, C2-C3, C1-C2 的间距为 0.248, 0.256 和 0.288 nm

这非常接近于文献[45]的结论, 本文称其为“3DB”结构. 这种结构可能并不是总能最低的稳定结构, 而是处于总能的局部极小状态的亚稳态, 因此, 对于(5, 5)“IV”结构, 分别将 C1-C2, C2-C3, C1-C3 间距调整为平衡键长 0.142 nm, 然后再进行整体弛豫. 结果与文献[3]的结果相同: C1-C2 与 C2-C3 都可以成键, 使“IV”结构演化为总能更低的“5-1DB-T(tilted)”(成键与碳纳米管管轴方向斜交)结构; 而 C1-C3 则不能成键, 最终仍演化为“3DB”结构. (9, 0)“IV”结构经过相同的处理后, 也得到了与文献[3]相同的结果: C1-C3 与 C2-C3 能够成键构成“5-1DB-T”亚稳态结构, 而 C1-C2 则可以成键构成总能更低的“5-1DB-P(perpendicular/parallel)”(成键与管轴方向垂直或平行)结构(图 2).

我们进一步分析了不同演化结构的格位能 E_l

$$E_l = \int_{-\infty}^{E_F} E \sum_{\alpha} n_{\alpha l}(E) dE$$

($n_{\alpha l}$ 表示 l 格点的 α 分波局域态密度), (2)

并集中比较了(表 1)空位原子的第一近邻(C1-C3)、第二近邻(C4-C9)(图 2)以及远离缺陷区域的管壁上

的原子在不同演化结构下的格位能. 可以看出, 各种结构中的悬挂键 C 原子的格位能较高且不稳定, 而“5-1DB”结构中成键的两个 C 原子的格位能则接近于远离于缺陷区域的格位能, 这进一步说明了“5-1DB”结构相对于“3DB”结构的稳定性. 第二近

邻的格位能只是略高于远离缺陷的格位能, 这说明了空位缺陷对格位能影响的局域性. 特别的, 如表 1 所示, “5-1DB”结构的第二近邻原子中, 位于五元环的两个原子的格位能要高一些, 这是拓扑缺陷引入的结果.

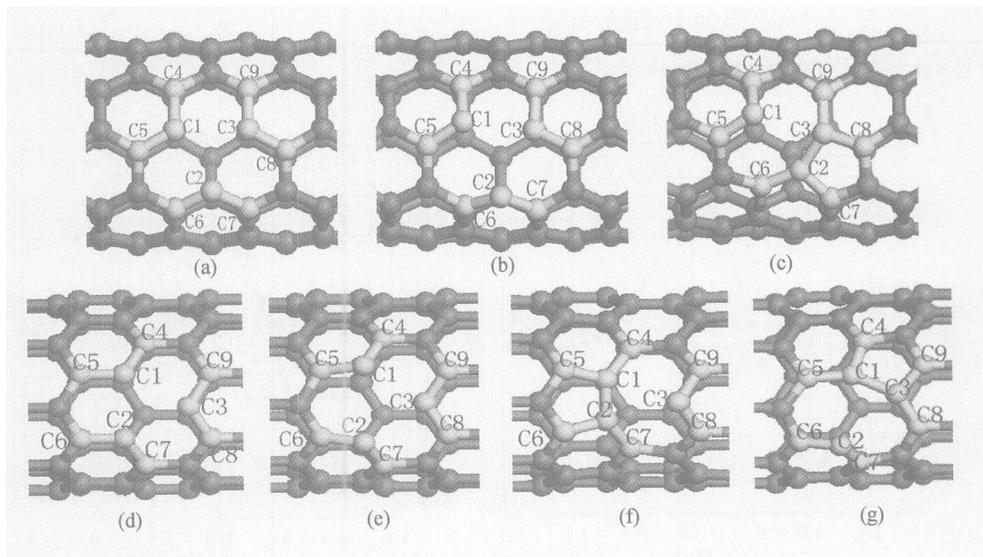


图 2 空位演化结构

(a), (b), (c) 分别代表 (5, 5) 碳纳米管的“IV”, “3DB”, “5-1DB-T”结构;
(d), (e), (f), (g) 分别代表 (9, 0) 碳纳米管的“IV”, “3DB”, “5-1DB-P”, “5-1DB-T”结构

表 1 (5,5)和(9,0)碳纳米管(CNT)的格位能(单位: eV)

体系结构		第一近邻原子					第二近邻原子				远离缺陷 C_{∞}
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	
(5,5) 碳纳 米管	“IV”	-6.18 ^{a)}	-6.1 ^{a)}	-6.19 ^{a)}	-7.92	-7.95	-7.97	-7.96	-7.95	-7.92	-8.00
	“3DB”	-6.46 ^{a)}	-6.2 ^{a)}	-6.56 ^{a)}	-7.95	-8.00	-7.93	-7.93	-7.94	-7.96	-7.99
	“5-1DB-T”	-6.73 ^{a)}	-7.9 ^{a)}	-8.11	-8.19	-8.22	-8.23	-7.94 ^{b)}	-8.02 ^{b)}	-8.17	-8.13
(9,0) 碳纳 米管	“IV”	-6.15 ^{a)}	-6.1 ^{a)}	-6.09 ^{a)}	-8.01	-8.01	-8.01	-8.01	-7.97	-7.97	-8.05
	“3DB”	-6.41 ^{a)}	-6.4 ^{a)}	-6.59 ^{a)}	-8.03	-8.07	-8.07	-8.03	-8.00	-8.00	-8.09
	“5-1DB-P”	-8.25	-8.25	-6.93 ^{a)}	-8.37	-8.06 ^{b)}	-8.06 ^{b)}	-8.37	-8.36	-8.36	-8.27
	“5-1DB-T”	-7.78	-6.4 ^{a)}	-7.90	-8.16 ^{b)}	-8.27	-8.21	-8.20	-8.26	-8.09 ^{b)}	-8.20

a) 数据对应悬挂键原子; b) 数据对应位于“5-1DB”中五元环的两个第二近邻 C 原子

为描述(5, 5)和(9, 0)碳纳米管中不同空位结构之间的总能关系, 我们采用直线过渡方式, 选择“5-1DB”、“3DB”以及“IV”三种结构, 分别将 C1, C2, C3 沿直线从一种结构等距过渡到另一种结构, 过渡区间中的每个结构都是在确定 C1, C2, C3 三个原子位置后, 固定它们而弛豫其他全部 C

原子得到的. 将这些过渡结构的总能连接起来, 我们得到了图 3 中的曲线. 由图 3 可知, 三条曲线都呈现明显的“W”形, 且“3DB”结构是能量最高的亚稳态. 从“IV”向“5-1DB”演化时, 要越过一个小势垒(势垒最高点为“Top”, 见表 2), 而由“IV”向“3DB”演化时, 总能都是平稳的下降,

表2 能量过渡曲线中的不同结构间的能量变化值 ΔE

能量变化值 ΔE (eV)		5-1DB	3DB	5-1DB	IV	
		→top	→top	→3DB	→top	
曲线编号及 过渡路径	(5,5)	(1) “5-1DB-T”过渡至“3DB”	-1.90	-1.02	-0.88	-0.14
	(9,0)	(2) “5-1DB-P”过渡至“3DB”	-1.95	-1.10	-0.85	-0.18
		(3) “5-1DB-T”过渡至“3DB”	-1.12	-0.95	-0.17	-0.03

(1)(2)(3)分别对应于图3中的3条能量曲线的标号

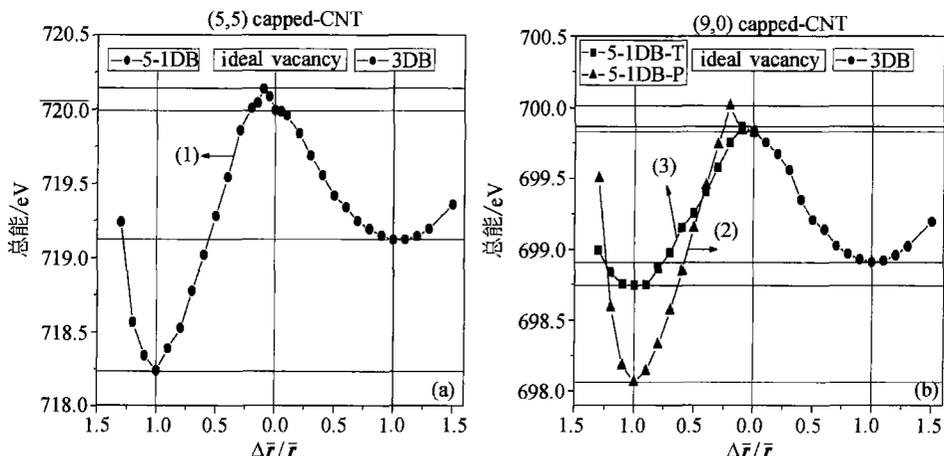


图3 能量过渡曲线

(a)和(b)分别对应(5,5)和(9,0)带帽(capped)型碳纳米管;图中每个点的横坐标表示 $\Delta r/r$,
 Δr 表示此点对应的结构中C1-C3的坐标与理想空位即“IV”(ideal vacancy)结构中C1-C3坐标之差,
 r 表示“5-1DB”(或“3DB”)结构中C1-C3坐标与“IV”结构中C1-C3坐标之差

因此,当我们以“IV”结构进行全体弛豫时,无论(5,5)还是(9,0)都演化为“3DB”结构。

另外,从表2及图3可以看出,能量曲线(1)和(2)的形状及其对应的势垒高度都很接近;曲线(3)对应的(9,0)“5-1DB-T”亚稳态则明显不同,其总能只是略低于对应的“3DB”亚稳态.通过势垒的高度,我们可以用

$$k_B T = \Delta E \quad (3)$$

来粗略估计碳纳米管跨越势垒的所需温度(k_B 为Boltzmann常数).结果得到(5,5)和(9,0)碳纳米管从“IV”越过势垒的所需温度 T 约为1600—2100 K,即在此温度下,由“IV”转变为“5-1DB”型稳定结构将是弛豫的主导趋势.文献[5]计算了(10,10)碳纳米管“IV”结构的转变温度为约1500—2200 K.

3 不同位置空位对电子结构的影响

3.1 空位形成能

为呈现空位不同位置的影响,我们由(10,10)带帽型碳纳米管(capped-CNT)的尖端至管壁选取了6个位置分别引入单空位(图4):Vac1—Vac6,由此得到了6种单空位体系.

类似于前面的处理,首先,分别对这6种单空位体系从“IV”出发进行全体弛豫,结果全都演化为“3DB”结构.接着,将空位第一近邻三个C原子(C1, C2, C3)中任意两个的距离调整为平衡键长0.142 nm,然后再进行全体弛豫.最终发现,处在管壁上的Vac5和Vac6,不会出现“5-1DB-P”型结构,即连线平行管轴的两个C原子不能成键形成稳定的“5-1DB”结构,这与前面同为扶手椅型(armchair)的(5,5)碳纳米管的结果以及文献[3]一致.相反地,帽区的Vac1—Vac4分别对应的(C1,

C2, C3)中任两个都可成键,形成三种“5-1DB”结构,为便于区别,仍将其命名为“5-1DB-P”、“5-1upDB-T”和“5-1dnDB-T”.其中的 up 和 dn 分别表示“1DB”的相对位置,接近于帽端的为 dn,接近于开口端的为 up.特别的, Vac1 的对称性使其“5-1upDB-T”和“5-1dnDB-T”是等价的,因此只计算了一种.

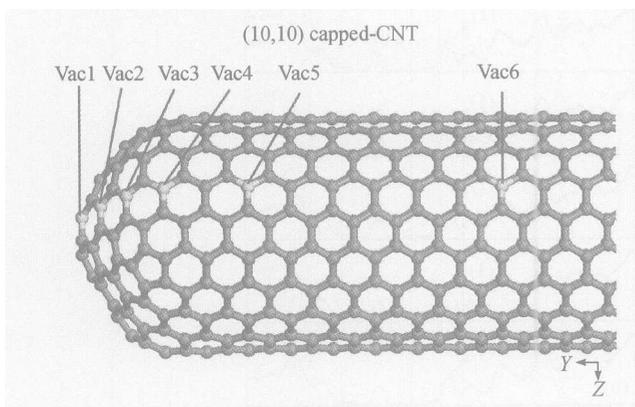


图4 (10, 10)带帽型碳纳米管(capped-CNT)中空位的6个不同位置

综上,最终得到的 Vac1—Vac6 的“IV”及演化结构总数为 $5 \times 6 - 3 = 27$ 个.我们计算了空位形成能 E_{vf} 来描述这些结构的稳定性,其定义式^[10]为

$$E_{vf}(N) = E_t(N-1,1) - \frac{N-1}{N}E_t(N,0), \quad (4)$$

$E_t(N, M)$ 表示由 N 个原子、 M 个空位组成的体系总能,27种结构的 E_{vf} 示于表3.

从表3分析可知:第1, Vac1—Vac6 对应的总能最低的稳定结构(表3中 a 数据)的 E_{vf} 和“IV”的 E_{vf} 有相同的变化规律,即其 E_{vf} 随尖端(Vac1)→帽区(Vac2—Vac4)→管壁(Vac5—Vac6)而逐渐升高;具体的说, Vac1 的能量最低,这与其处于五元环结构有关; Vac2—Vac4 的 E_{vf} 以及 Vac5—Vac6 的 E_{vf} 分别十分接近,这与其所处区域的曲率分别相近有关.第2,从 Vac2 至 Vac6,“5-1upDB-T”和“5-1dnDB-T”的 E_{vf} 差别逐渐减小.特别是 Vac5—Vac6 的这种差别已经很小,说明这两个位置的空位结构演化已经不受帽区的影响.

表3 空位形成能 E_{vf} (eV)

空位结构	Vac1	Vac2	Vac3	Vac4	Vac5	Vac6
IV	6.94	7.66	7.63	7.63	8.11	8.11
3DB	5.84	6.04	6.50	5.87	6.87	6.88
5-1DB-P	5.51	5.18 ^{a)}	6.46	6.71		
(或 Vac1-“4-1DB”)						
5-1upDB-T		6.59	5.64	5.20 ^{a)}	6.25	6.14
5-1dnDB-T	3.93 ^{a)}	5.66	5.09 ^{a)}	5.41	6.23 ^{a)}	6.12 ^{a)}

a) 数据对应最稳定的6种结构

3.2 空位体系的电子结构及对场发射性能的影响

为了比较空位位置对电子结构的影响,本文取6种空位对应的最稳定的演化结构(即 Vac1-“5-1DB”, Vac2-“5-1DB-P”, Vac3-“5-1dnDB-T”, Vac4-“5-1upDB-T”, Vac5-“5-1dnDB-T”, Vac6-“5-1dnDB-T”)进行分析和比较(图5).接着选取了这6种结构中空位的第一、第二近邻共9个原子,分别计算了这9个原子在6种空位结构及完整碳纳米管中的局域态密度(LDOS).结果发现,与对应的完整碳纳米管不同,6种空位结构的LDOS图中 Fermi 能级之上都出现了尖锐的峰.进一步分析这6种空位结构的能级结构,发现这些峰都对应于 Fermi 能级之上 0.55—0.65 eV 区间中的一个能级.同时,这个能级总是主要由空位附近几层原子贡献的,且第一和第二近邻的9个C原子对此能级的贡献明显超过其他原子,特别是 C1-C3 中提供悬挂键的那个C原子的贡献最为突出.此外,这个能级邻近的能级与完整碳纳米管有明显的——对应的关系.因此,在完整碳纳米管的不同位置引入空位并演化成稳定结构后,都出现了局限于空位附近区域的局域态能级,这与文献[3]中的结论是类似的.

帽(cap)区的电子结构对碳纳米管场发射性能有重要的影响^[15—19],我们选取(10,10)带帽型碳纳米管帽区尖端80个C原子为对象,计算了上述6种空位结构帽区的LDOS,并与完整碳纳米管进行比较(图5).结果发现:(1)与文献[14]类似,帽区尖端的五元环拓扑缺陷导致了 Fermi 能级之下 0.2 eV 左右的局域态(1)(图5中箭头标示).图5清晰地显示,随着 LDOS 对应区域由尖端逐渐过渡至管壁,(1)标示的峰逐渐平缓,这证实了局域态(1)局限于帽区的特性.(2)对于 Vac1—Vac3,帽区空位的引入,使得帽区的 LDOS 在 Fermi 能级之上 0.5 eV 左右出现了一个峰(2),这源于上面讨论的空

位结构导致的局域态. 在外电场下, 考虑到能级移动, 上述帽区 LDOS 的谱峰可能移向 Fermi 能级, 这将增加电子跃迁至真空能级的几率, 从而有利于带帽型碳纳米管的场发射性能^[16-19]. 对于

Vac4—Vac6, 由于空位位置逐渐远离帽区, 空位附近区域的原子对于帽区 Fermi 面附近的 LDOS 贡献很小, 因此对整个碳纳米管场发射性能的影响很小.

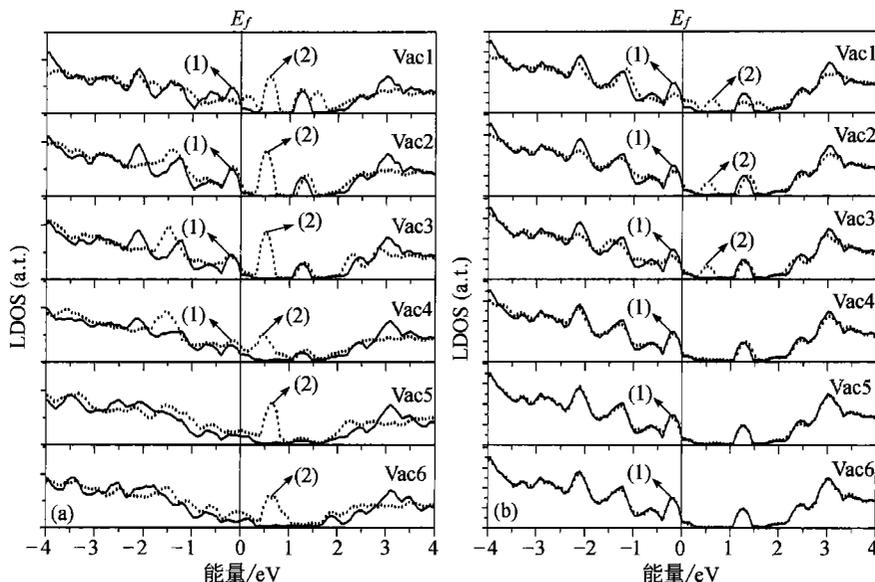


图5 (10, 10)带帽型碳纳米管的局域态密度(LDOS)

(a) 为空位第一、第二近邻9个原子的 LDOS; (b) 为帽(Cap)区的 LDOS. 实线对应于完整体系的 LDOS, 虚线对应于6种空位体系. 两图中(1)表示尖端五元环导致的局域态; (2)表示空位引入导致的局域态; E_f 表示 Fermi 能级.

我们进一步针对(5, 5)和(9, 0)带帽型碳纳米管重复了上面的计算, 并得到了相似的结果——在帽区引入空位将导致 Fermi 能级之上 0.3 eV 左右出现局域态. 结合我们上面对 E_{vf} 的分析, 在带帽型碳纳米管中帽区形成“5-1DB”空位的几率更大, 也更加稳定, 因此如果能在帽区引入单空位, 则很可能提高碳纳米管的场发射性能.

4 结论

(1) 我们以(5, 5)和(9, 0)两种典型结构, 讨论了管壁上引入单空位后几何结构演化的一般性规律. 结果发现, 由“IV”结构可能演化为“3DB”型亚稳态和“5-1DB”型稳态两种结构, 特别的, 对于(9, 0)型碳纳米管, 还将出现“5-1DB-T”型亚稳态结构. 总能-原子间距曲线、格位能分别描述并证实了上述特点; 能量过渡曲线则证实了“IV”结构演化为稳定的“5-1DB”结构须越过一个能量势垒, 其对应的转变温度约为 1600—2100 K.

(2) 我们分别在(10, 10)带帽型碳纳米管(capped-CNT)尖端至管壁的6个不同位置引入单空位, 计算了总共27种演化结构的空位形成能(E_{vf}). 结果发现, 帽区引入单空位形成稳定结构的 E_{vf} 要低于管壁区域, 特别的, 尖端的 Vac1-“5-1DB”对应的 E_{vf} 最低. 进一步以 Vac1—Vac6 分别演化的最稳定的结构为对象, 文中比较了缺陷区域的电子结构. 结果发现, 这6种空位体系的电子结构都表现为在 Fermi 能级之上的 0.5—0.6 eV 附近出现一个局限于空位附近区域的局域态能级.

(3) 对于(10, 10)/(5, 5)/(9, 0)三种带帽型碳纳米管, 通过比较完整和空位体系的帽区局域态密度(LDOS)发现, 帽区引入空位的 LDOS 在 Fermi 能级之上 0.3—0.6 eV 左右出现了一个明显的峰. 因此, 尖端附近引入空位的体系, 在外电场下, 考虑到能级移动, 上述 LDOS 中的谱峰可能移近 Fermi 能级, 从而增加电子跃迁的几率, 有利于碳纳米管的场发射特性; 而随着空位位置远离尖端,

这种效应将逐渐减弱而趋于消失.

致谢 作者之一感谢陈征征博士在本文计算中给予热情的帮助和有益的讨论.

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354 (6348): 56—58
- 2 Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C. Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 1998, 81 (7): 1437—1440
- 3 Lu A J, Pan B C. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(10): 105504(4)
- 4 Krasheninnikov A V, Nordlund K, Sirvio M, et al. Formation of ion-irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2001, 63(24): 245405(6)
- 5 Krasheninnikov A V, Nordlund K. Stability of irradiation-induced point defects on walls of carbon nanotubes. *J Vac Sci Technol B*, 2002, 20(2): 728—733
- 6 Igami M, Nakanishi T, Ando T. Conductance of carbon nanotubes with a vacancy. *J Phys Soc Jap*, 1999, 68(3): 716—719
- 7 Ye L H, Liu B G, Wang D S. Ab initio molecular dynamics study on small carbon nanotubes. *Chin Phys Lett*, 2001, 18(11): 1496—1499
- 8 Mehl M J, Papaconstantopoulos D A. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals; Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals. *Phys Rev B*, 1996, 54(7): 4519—4530
- 9 Yang S H, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A. Application of a tight-binding total-energy method for Al, Ga, and In. *Phys Rev B*, 1998, 57(4): R2013—R2016
- 10 Papaconstantopoulos D A, Mehl M J. The Slater-Koster tight-binding method; A computationally efficient and accurate approach. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15(10): R413—R440
- 11 <http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/index.html>
- 12 Maiti A, Svizhenko A, Anantram M P. Electronic transport through carbon nanotubes; Effects of structural deformation and tube chirality. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(12): 126805(4)
- 13 Cai J, Bie R F, Tan X M, et al. Application of the tight-binding method to the elastic modulus of C_{60} and carbon nanotube. *Physica B*, 2004, 344(1-4): 99—102
- 14 Shang J X, Wang C Y. First-principles investigation of brittle cleavage fracture of Fe grain boundaries. *Phys Rev B*, 2002, 66(18): 184105(10)
- 15 Carroll D L, Redlich P, Ajayan P M, et al. Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(14): 2811—2814
- 16 Kim C W, Kim B S, Lee S M, et al. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields. *Phys Rev B*, 2002, 65(16): 165418(6)
- 17 Zheng X, Chen G H, Li Z B, et al. Quantum-mechanical investigation of field-emission mechanism of a micrometer-long single-walled carbon nanotube. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(10): 106803(4)
- 18 Han S W, Ihm J S. Role of the localized states in field emission of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2000, 61(15): 9986—9989
- 19 Han S W, Ihm J S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2002, 66(24): 241402(4)