

The First-Principles Calculation of
Nanometer Thermoelectric Materials

纳米材料热电性能的第一性原理计算

吕树申 王晓明 陈楷炫/著



科学出版社

纳米材料热电性能的 第一性原理计算

吕树申 王晓明 陈楷炫 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一本专门介绍纳米热电材料性能的第一性原理计算的专著。书中介绍了纳米热电材料的相关理论基础；系统介绍了第一性原理计算方法；着重描述了碳纳米管、石墨烯、硅烯与锗烯、石墨炔和石墨炔纳米管、过渡金属硫系化合物、VA族二维材料和磷烯的热电输运特性；简要介绍了二维拓扑绝缘体的拓展研究；可为高性能纳米热电材料的设计提供参考。

本书可供在材料、能源、化工、环境、冶金、动力、交通、航空、核能等工业部门中从事新材料、新能源、节能技术的科研、设计、运行和管理人员及高等院校相关专业的师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料热电性能的第一性原理计算/吕树申, 王晓明, 陈楷炫著.—北京: 科学出版社, 2019.3

ISBN 978-7-03-060639-6

I. ①纳… II. ①吕… ②王… ③陈… III. ①纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 037046 号

责任编辑: 郭勇斌 肖 雷/责任校对: 邹慧卿

责任印制: 张克忠/封面设计: 无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2019 年 3 月第一次印刷 印张: 14

字数: 246 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

热电材料是一种将热能与电能相互转化的材料，热电材料基于热电效应，包括 Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应。热电材料可以转换工业余热进行温差发电，热电转换技术作为一种环境友好的清洁能源技术，关键是寻求热电性能好的热电材料。

热电材料的发展从材料本身的结构来看呈现三大趋势：一是将传统的热电材料纳米结构化，借助于传统热电材料的无量纲热电优值系数（ZT）相对较高，通过纳米结构化，进一步提高其 ZT；二是制备多尺度层次多组分的复合材料，利用多尺度层次多组分提高热电因子中的某个因子，而其他因子尽量不变，从而提高材料的 ZT；三是材料本身的 ZT 并不高，但是其纳米结构，如纳米管、纳米线、量子点、超晶格等新的纳米结构，可使其 ZT 得到显著的提高。

从热电效应的本质上讲，热电输运过程就是电子和声子输运能量的过程，热电材料的发展又可以分为材料的电子工程设计和声子工程设计。因此，研究纳米材料电子、声子的热电输运过程，能够指导开发性能优异的新型纳米热电材料，对当下的能源与环境问题具有非常重要的意义。

作者从 2009 年开始致力于第一性原理计算研究并针对纳米材料进行模拟分析，尤其是将纳米热电材料作为研究目标，希望为未来的潜在能源材料提供研究基础。期间王晓明（《低维碳材料热及热电输运的第一性原理研究》，2014 年中山大学博士论文）和陈楷炫（《典型二维材料热特性的第一性原理研究》，2017 年中山大学博士论文）在攻读博士学位期间做了大量的工作。本书第一章介绍了与纳米热电材料相关的概念，包括热电效应、高性能热电材料特性、典型的低维碳材料和新型二维材料，以及低维材料热输运的相关计算方法；第二章系统介绍了第一性原理计算方法，主要包括密度泛函理论和非平衡格林函数方法，以及一些通用的第一性原理计算软件；第三章着重描述了碳纳米管的声子特性、热输运特性及热电输运特性；第四章系统描述了石墨烯的透射系数、热输运特性、热电性能及其功能化条带的影响，以及硅烯与锗烯的部分研究结果；第五章主要介绍石墨炔和石墨炔纳米管的结构及其热电性能；第六章主要介绍过渡金属硫系化合物的热电输运，涉及二维单层、纳米管结构及 WSe_2 纳米条带的边缘不规则效应；第七章主要介绍了 VA 族二维材料和磷烯的热电输运，尤其是涉及应力效应对热电

性能的提升内容；第八章进一步拓展到二维拓扑绝缘体的第一性原理计算。这些内容希望能为对纳米材料结构及性能的第一性原理计算感兴趣的研究人员和工程师提供参考。

本书在撰写过程中得到同事和同行专家的大力支持和鼓励，清华大学曹炳阳教授、西安交通大学唐桂华教授对全书进行了审稿并提出许多真知灼见的修改意见，莫冬传博士、王晓明博士和陈楷炫博士对全书的结构、内容和图文修改提出宝贵建议并做了大量工作，李敏珊博士为全书的排版付出很多精力，科学出版社的编辑为本书的出版作了大量艰辛而卓有成效的工作。

本书得到国家自然科学基金（51676212）的资助，特此感谢！

由于作者水平有限，书中难免有不足和有争议的地方，我们期待来自各个方面的建议与指正。

吕树申

2018年9月于康乐园

目 录

前言

第 1 章 纳米热电材料	1
1.1 纳米尺度热运输	1
1.2 热电转换	1
1.2.1 热电效应	1
1.2.2 热电优值与热电转换效率	3
1.2.3 高性能热电材料	6
1.3 低维碳材料	7
1.3.1 碳纳米管	8
1.3.2 石墨烯	15
1.3.3 石墨炔和石墨炔纳米管	32
1.4 新型二维材料	34
1.4.1 过渡金属硫系化合物	34
1.4.2 VA 族材料	35
1.4.3 拓扑绝缘体	37
1.5 低维材料热运输的计算方法	44
1.5.1 分子动力学法	44
1.5.2 玻尔兹曼输运方程法	45
1.5.3 朗道公式法	47
参考文献	48
第 2 章 第一性原理计算方法	65
2.1 密度泛函理论	65
2.1.1 近似基础	65
2.1.2 Hohenberg-Kohn 定理	66
2.1.3 Kohn-Sham 方程	67
2.1.4 交换关联泛函	70
2.2 非平衡格林函数方法	72

2.2.1	电子-NEGF	72
2.2.2	声子-NEGF	74
2.3	第一性原理计算软件	75
2.3.1	Quantum ESPRESSO	75
2.3.2	VASP	75
2.3.3	Siesta	76
2.3.4	Phonopy	76
2.3.5	WanT	76
2.3.6	其他软件	77
	参考文献	77
第3章	碳纳米管	80
3.1	碳纳米管声子的透射系数	80
3.2	碳纳米管的热输运特性	82
3.2.1	温度、管径与 CNT 热导的关系	82
3.2.2	管长与 CNT 热导的关系	84
3.2.3	MWCNT 的热导	84
3.2.4	电子对 CNT 热导的贡献	85
3.3	碳纳米管的热电输运特性	88
	参考文献	91
第4章	石墨烯	93
4.1	石墨烯的透射系数	93
4.1.1	石墨烯的声子透射系数	93
4.1.2	石墨烯的电子透射系数	95
4.2	石墨烯的热输运特性	97
4.2.1	温度与石墨烯热导的关系	97
4.2.2	多层石墨烯的热导	97
4.2.3	基底对石墨烯热导的影响	102
4.2.4	电子对石墨烯热导的贡献	109
4.3	石墨烯的热电性能	110
4.3.1	石墨烯本身的热电性质	110
4.3.2	石墨烯-hBN 超晶格 (G-hBN) 的热电性质	113
4.4	键-键连接石墨烯功能化条带	116
4.4.1	有机功能团连接	116
4.4.2	金属原子官能团连接	118
4.4.3	条带宽度的影响	119

4.5 硅烯与锗烯·····	120
4.5.1 二维单层结构·····	120
4.5.2 一维条带结构·····	121
参考文献·····	122
第5章 石墨炔和石墨炔纳米管·····	125
5.1 石墨炔·····	125
5.1.1 石墨炔的透射系数·····	125
5.1.2 石墨炔的热导·····	128
5.1.3 石墨炔的热电性质·····	130
5.2 石墨炔纳米管·····	133
5.2.1 石墨炔纳米管(GNT)的透射系数·····	133
5.2.2 石墨炔纳米管的声子热导·····	136
5.2.3 石墨炔纳米管的热电性质·····	136
参考文献·····	140
第6章 过渡金属硫系化合物的热电输运·····	141
6.1 二维单层与纳米管结构·····	141
6.1.1 电子结构·····	143
6.1.2 热电输运特性·····	146
6.1.3 管径的影响·····	150
6.2 WSe ₂ 纳米条带·····	152
6.2.1 体系结构·····	153
6.2.2 电子结构·····	155
6.2.3 声子谱与热导·····	157
6.2.4 高热电优值和边缘不规则效应·····	159
参考文献·····	161
第7章 VA族二维材料的热电输运·····	164
7.1 VA族二维材料的结构设计·····	164
7.2 VA族二维材料的输运特性·····	166
7.2.1 声子谱与热力学稳定性·····	166
7.2.2 电子结构·····	168
7.3 VA族二维材料的热电性能·····	170
7.3.1 热电因子分析·····	170
7.3.2 应力效应对热电性能的提升·····	173

7.4 磷烯	175
7.4.1 二维磷烯结构	175
7.4.2 一维磷烯结构	177
参考文献	179
第8章 二维拓扑绝缘体	181
8.1 体系结构	181
8.1.1 原子结构	181
8.1.2 体系稳定性分析	183
8.2 自旋-轨道耦合作用	185
8.2.1 电子能带	185
8.2.2 拓扑不变量的计算	186
8.3 应力效应	187
8.4 一维纳米条带表面态	189
参考文献	191
附录一 名词释义	192
附录二 自编程序代码	196

第 1 章 纳米热电材料

1.1 纳米尺度热运输

随着集成电路 (IC) 小型化的继续发展, 当今的晶体管发展到了纳米尺度。晶体管特征尺寸的减小能够显著地提升整个电路的性能, 同时可以大大降低单位元器件的生产成本。高集成化的电路使得多达数以亿计的晶体管集成在一个几平方厘米的电子芯片上。如此密集的晶体管工作时产生的热量在电子芯片上聚集, 温度持续升高, 导致电子芯片性能下降。目前, 电子芯片的热流密度达到了 $100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 量级。如此高的热流密度给纳米电子元器件的散热带来了严峻的挑战。因此, 电子元器件的散热, 尤其是纳米尺度单个晶体管的散热成为科学研究的一个重要问题。优化电路设计是解决问题的一个方面, 而更为重要的则是寻求导热性能优异的材料, 使电子芯片产生的热量快速地传导出^[1, 2]。

电子器件工作时产生的热量来自于电子与声子 (晶格振动) 的相互作用。当今电子器件的尺寸趋近甚至小于电子和声子的平均自由程 (MFP) (通常为 10 nm 和 100 nm 量级), 而且随着技术的发展, 器件的尺寸会变得更小。在纳米或亚纳米尺度下, 弹道传导将主导电子和声子的能量输运。因此, 弹道输运伴随着纳米材料的出现成为近年来科学研究的热门话题。研究纳米结构中电子、声子的弹道热输运对于发展新的导热材料、解决电子芯片散热等问题具有至关重要的意义。

1.2 热电转换

1.2.1 热电效应

1822 年, Thomas Seebeck 发现对材料施加一个温度梯度, 能在热端和冷端发现一个电势差, 这被称作泽贝克效应 (Seebeck effect)。其中, 当温差较小时, 电势差 V 与温差 ΔT 呈线性关系, 其比值定义为泽贝克系数 S , 单位为 $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 为材料的固有属性, 如式 (1-1) 所示, 由于一般材料的泽贝克系数较低, 因此更为常用的单位为 $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$S = V / \Delta T \quad (1-1)$$

从微观上分析，泽贝克效应的形成原因如下：当温度梯度施加于材料两端，由于热端和冷端处于不同温度下，两端载流子所具有的动能出现梯度，热端的载流子具有更高的动能而流向冷端，从而使冷端的载流子浓度较高。因此，在冷端和热端之间形成了一个电势差，其作用与载流子扩散的方向相反。内部电场会逐渐增大，直至电场对载流子的阻碍作用与载流子本身的扩散作用相抵消。

佩尔捷效应 (Peltier effect) 则是与泽贝克效应相反的现象，1854 年，Thomson Peltier 发现当电流通过由两种不同金属所构成的结点时，会出现吸热或放热的现象，取决于材料的组成及电流的方向，这主要来源于两种金属具有不同的费米能。通过式 (1-2) 定义佩尔捷系数 Π ，代表单位电流 I 所吸收或放出的热量 Q 。佩尔捷系数和泽贝克系数通过式 (1-3) 相关联，其中 S 为两种金属的相对泽贝克系数， T 为结点处的温度^[3]。

$$\Pi = Q / I \quad (1-2)$$

$$\Pi = ST \quad (1-3)$$

除此之外，还存在另一种热电转换的效应——汤姆孙效应 (Thomson effect)，在 1851 年由 Thomson Peltier 从理论上推导得出并验证。对均匀的通电导体施加一个温度梯度 ΔT ，在这段导体上，会出现吸热或放热现象，假设电流值为 I ，其吸收或放出的热量值 Q 为

$$Q = \beta I \Delta T \quad (1-4)$$

其中， β 为汤姆孙系数，其与泽贝克系数 S 具有如下关系式

$$\beta = T \frac{dS}{dT} \quad (1-5)$$

要将热电材料应用于器件中，并不只依靠单一材料，而是利用由 PN 结（由 P 型半导体和 N 型半导体组成）构成的体系，图 1-1 展示了在热电制冷及温差发电方面的 PN 结器件组成结构。在图 1-1 (a) 中表示的制冷模式下，当对 PN 结提供一个外加电压，恒定的电流通过 N 型半导体（电子作为载流子并具有负的泽贝克系数）和 P 型半导体（空穴作为载流子并具有正的泽贝克系数），其吸放热情况是不同的。N 型半导体中电子作为载流子，移动方向与电流方向相反，P 型半导体中空穴作为载流子，移动方向与电流方向相同。这两部分的共同作用都体现为将载流子（包括载流子携带的热量）从一端（冷端）输送到另一端（热端），因此造成了热端和冷端之间的温差。而在图 1-1 (b) 中表示的发电模式下，在高温热源和低温热沉的作用下，P 型半导体和 N 型半导体中的载流子从高温区域移动

到低温区域（载流子动能降低的方向），载流子的移动产生了电流，P型半导体中靠空穴传输，移动方向与电流方向相同，N型半导体靠电子传输，移动方向与电流方向相反，在图 1-1 中的 PN 结排布下，两者都产生了相同的电流方向。在实际的器件中，大量的 PN 结通过交替排列的方式串联在一起，这样便可产生足够大的电流（发电模式）和足够大的温差（制冷模式）。

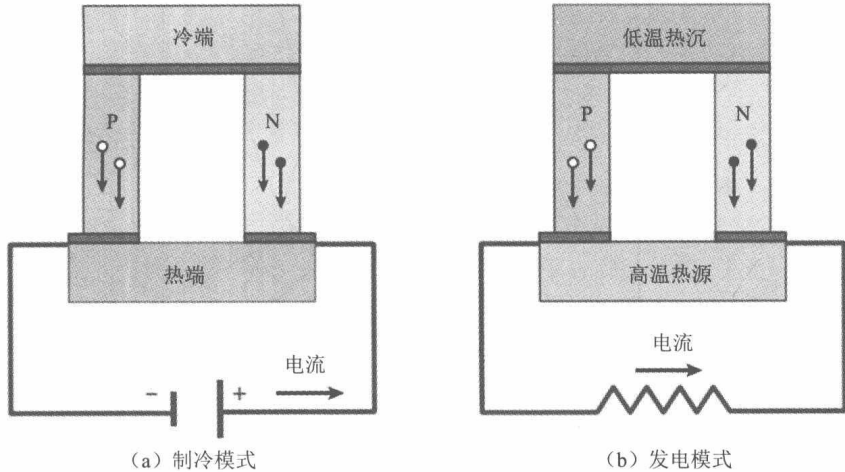


图 1-1 PN 结器件的热电制冷与温差发电的示意图^[4]

1.2.2 热电优值与热电转换效率

材料的热电性能受多个物理参数影响，为了综合衡量热电材料的性能，本书采用了广泛接受的无量纲 ZT 来对其进行衡量^[5]，称为材料的热电优值，热电优值越高，能源转换效率越高，其定义式如下

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa} \quad (1-6)$$

式中， σ 为电导； S 为泽贝克系数； κ 为热导。由于体系的热流可通过晶格振动和电子载流子进行输运，因此热导可由电子和声子共同贡献^[6]，如式 (1-7) 所示。

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1-7)$$

其中， κ_{el} 为电子热导， κ_{ph} 为声子热导。由热电优值的定义式可知，若想获得一个较高的热电优值，材料本身必须具备较高的电导、泽贝克系数及较低的热导。然而这几个物理量之间存在着相互关联，很难控制某一物理量不变而改变其他物理量的大小^[7]，从这些物理量与体系的载流子浓度关系可以看出，载流子浓度的提高能得到较高的电导和电子热导，然而泽贝克系数却随着载流子浓度的升高而

减小，见图 1-2。在特定的体系下，存在一个最优的载流子浓度，使得热电优值达到最大，这个载流子浓度一般在 10^{19} cm^{-3} 左右^[4]。在半导体中，降低声子热导也有助于提高热电性能，如图 1-3 所示。而在金属中，由于电子热导占比大，声子热导占比小，所以降低声子热导对热电性能的提高没有那么明显。

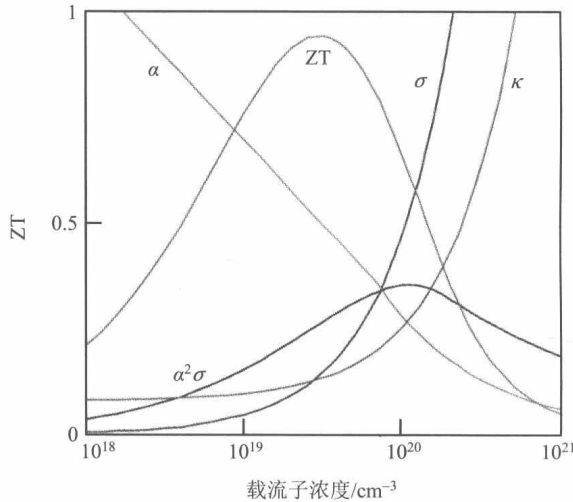


图 1-2 电导 σ 、泽贝克系数 S 、热导 κ 与载流子密度的关系图^[8]

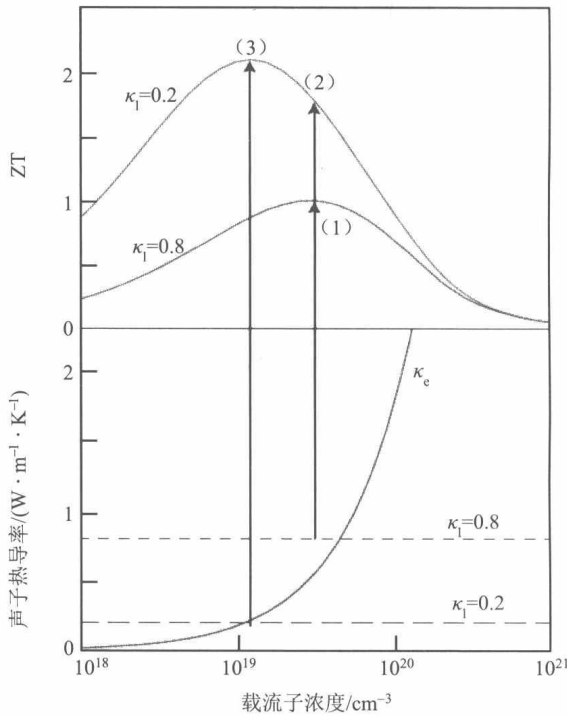


图 1-3 声子热导率 κ 对热电优值的影响^[8]

正因为热电因子之间的相互关联性，在过去几十年，热电材料的热电优值一直处于较低的数值范围 (<1)，直到 1993 年，Hicks 和 Dresselhaus^[7,9]指出纳米材料可用于设计高性能热电材料，热电优值才有了质的提升，如图 1-4 所示。这主要是因为低维体系中，小尺寸带来的量子束缚效应，导致空间自由度降低，热电因子之间的相互关联作用会有一定程度的减弱，才给通过调整某一物理量进行热电性能的优化带来了可能性。

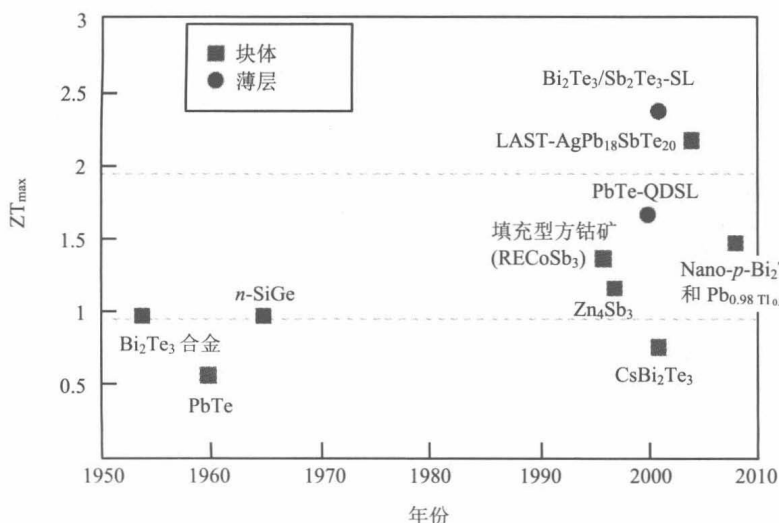


图 1-4 热电优值的发展^[4]

即使部分纳米材料的热电优值能达到 2，但其能量转换效率依旧处于较低的水平。在固定温差梯度下，能量转换的最高效率受卡诺效率 η_c 制约， η_c 是该温差下 ($\Delta T = T_h - T_c$) 能量转换的最大效率，定义式如式 (1-8) 所示。在固定温差下，热电材料将热量转换为电能的效率则由材料的热电优值决定，其最大转换效率 η_{TE} 如式 (1-9) 所示。

$$\eta_c = \frac{\Delta T}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (1-8)$$

$$\eta_{TE} = \frac{\Delta T}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1-9)$$

在不同的热电优值下，能量转换效率差别很大，图 1-5 展示了在不同温差下固定热电优值的发电效率 η_{TE} 与相同条件下卡诺效率 η_c 的差别，要让热电材料在能量转换效率上达到工业应用的水平以取代传统的机械发电，热电优值需在 4~5 以上，目前实际应用主要集中在部分特殊领域，如空间站小功率器件上的发电、

热电制冷冰箱等，这是考虑热电转换具备无泄漏问题、无移动部件、绿色环保等优点。

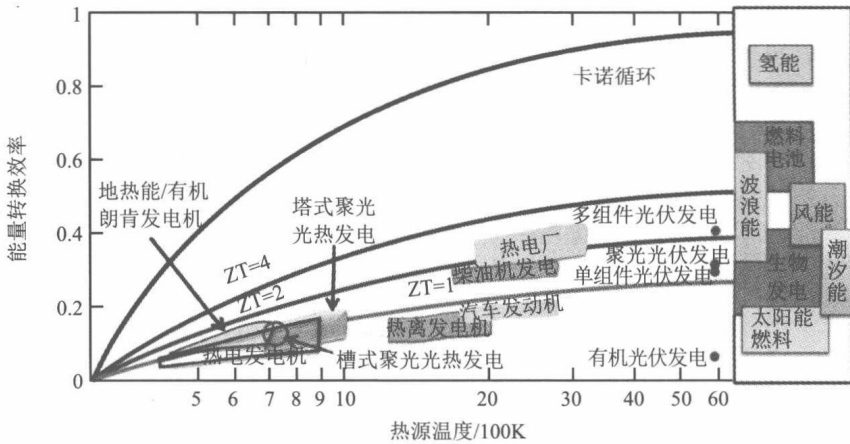


图 1-5 热电优值与能量转换效率关系曲线^[10]

1.2.3 高性能热电材料

为了提高材料的热电优值，许多学者做了很多探索，主要包括降低材料的热导率、调整电子结构和提高载流子迁移率等方式。对纳米结构材料，Tang 等^[11]和 Fu 等^[12]提出了热流协同角概念定量解释了材料内部结构差异导致不同热导率的原因，并可直接对纳米多孔、多晶及复合热电材料的结构设计提供指导。热流协同角指材料中总热流方向与总热流在温度梯度方向上分量的夹角。纳米多孔薄膜和复合材料的计算研究结果表明，越大的平均热流角对应越低的热导率。通过分析材料的热流协同角分布，可在热流协同角小的位置增加纳米孔或颗粒以增强声子-边界散射，增大热流协同角，从而降低热导率，而在热流协同角大的位置增强声子散热则对降低热导率不明显。Venkatasubramanian 等^[13]通过改变声子和电子的输运，使得 P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格薄膜的热电优值可达到 2.4。Yan 等^[14]通过球磨热压法制备了 N 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 样品，其在 380 K 下热电优值可达到 1.04，主要来源于电导率的提高。Guo 等^[15]通过区域熔融和热压法对载流子浓度进行调控，使得 Tl_9BiTe_6 在 450 K 以上热电优值可达到 1.56，600 K 下热电优值为 0.86。Zhao 等^[6]报道了通过空穴掺杂得到的 SnSe 晶体材料在温度 300~773 K 下的热电优值分别为 0.7 和 2.0。除此之外，还有大量的致力于设计高性能热电材料的工作，本书将其进行归纳总结，热电材料实验制备方面主要集中于几个体系：其中 Bi_2Te_3 体系和 clathrate（笼形包合物）体系用于低温热电（300~500 K）；PbTe 体系、半赫斯勒合金体系、 CoSb_3 方钴矿体系用于中温热电（500~900 K）；Zintl 相、SiGe 体系用于高温热电（900~1200 K）。其中，基于 Bi_2Te_3 体系和 PbTe 体系的

研究最受学者关注, 将其汇总于表 1-1 和表 1-2 中。

表 1-1 基于 Bi_2Te_3 体系的热电材料 (低温热电)

文献	年份	材料	热电优值	温度/K	类型
[16]	1958	P 型 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3(x \approx 1)$	0.75	300	实验
[17]	2000	P 型 CsBi_4Te_6	0.8	225	实验
[13]	2001	P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 和 N 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.83}\text{Se}_{0.17}$ 超晶格	2.4/1.4	300	实验
[18]	2001	P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金 (2GPa 静水压下)	>2	300	实验
[19]	2001	Bi-Sb 合金晶体 (磁场条件下)	>1	100	实验
[20]	2004	P 型 CsBi_4Te_6	0.82	225	实验
[21]	2005	N 型 Bi_2Te_3 纳米复合材料	1.25	420	实验
[22]	2007	层状纳米结构的 Bi_2Te_3 体材料	1.35	300	实验
[23]	2008	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 纳米复合体材料	1.47	440	实验
[24]	2008	P 型 BiSbTe 纳米晶体合金	1.2/1.4/0.8	300/373/523	实验
[14]	2010	N 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	1.04	400	实验
[25]	2012	N 型 Bi_2Te_3 超细纳米线	0.96	380	实验
[15]	2013	Tl_9BiTe_6	1/0.86	450/560	实验
[26]	2014	五倍层 Bi_2Te_3	2	800	理论

表 1-2 基于 PbTe 体系的热电材料 (中温热电)

文献	年份	材料	热电优值	温度/K	类型
[27]	2004	N 型 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2m} (m=10/18)$	2.2	800	实验
[28]	2006	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22}\text{SbTe}_{20}$	1.37	673	实验
[29]	2011	PbS	0.94	710	实验
[30]	2011	$\text{Pb}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{Te}_{12x}\text{Se}_x$ 多晶	1.8	800	实验
[31]	2013	$\text{Al}_{0.03}\text{PbTe}$	1.2	700	实验
[32]	2014	P 型 SnSe 多晶	0.5	823	实验
[33]	2014	SnSe	2.6	923	实验
[34]	2014	N 型 $(\text{PbTe})_{0.75}(\text{PbS})_{0.15}(\text{PbSe})_{0.1}$ 复合材料	1.1	800	实验
[35]	2015	N 型 SnSe	2.7	750	理论
[36]	2015	$(\text{Ge}_{0.8}\text{Pb}_{0.2})_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$	1.3	720	实验

1.3 低维碳材料

自然界中稳定存在的碳的同素异形体有金刚石和石墨。金刚石是正四面体结构, 其中 sp^3 杂化的碳原子位于四面体的顶点与中心。石墨晶体具有层状机构, 每一层是由 sp^2 杂化的碳原子按正六边形排列成蜂窝状结构, 层与层之间通过范

德瓦尔斯力相连。不同的碳原子结构导致了这两种碳的同素异形体具有截然不同的性质。近年来随着纳米技术的发展，人们不断发现和制备出了新型的碳的同素异形体，如富勒烯^[37]、碳纳米管（CNT）^[38]、石墨烯^[39]和石墨炔^[40, 41]。这些低维（0D、1D、2D）的碳的同素异形体的出现丰富了整个碳家族，同时推动了纳米技术的发展。多样的碳纳米结构丰富了材料的多样性，尤其是碳纳米管和石墨烯，而不断发展的碳纳米家族和日新月异的碳纳米技术也标志着碳时代的到来^[42]。而当今以硅为基础的电子工业将来也有可能被碳所取代。

1.3.1 碳纳米管

1. 结构与电学性质

自从 1991 年日本的 Iijima^[38]发现了碳纳米管，科学界便对这种新奇的碳材料进行了广泛的关注。这种新奇的一维（1D）材料打开了人们探索低维世界的大门。由于其特殊的一维结构，碳纳米管展现了优异的电学、热学和机械性能^[43]。碳纳米管分为单壁碳纳米管（SWCNT）和多壁碳纳米管（MWCNT）[图 1-6（a），（b）]。单壁碳纳米管可以看成是由单层的石墨（石墨烯）沿着某个方向卷曲而成。卷曲过程可用一个矢量表示，即 $C_n = na_1 + ma_2$ ，而旋转轴 T 即为纳米管的管轴方向，如图 1-6（c）所示。其中 a_1 和 a_2 为石墨烯六方晶格单胞的晶格矢量， $a = |a_1| = |a_2| = 2.46\text{\AA}$ 。因此，单壁碳纳米管可以用一对整数 (n, m) 唯一地进行表示。当 $m = 0$ 时，即 $(n, 0)$ 称为锯齿型管（zigzag）；当 $m = n$ 时，即 (n, n) 称为扶手椅型管（armchair）；当 $m \neq n$ 时，即 (n, m) 称为手性管（chiral）。单壁碳纳米管的直径 D 可以根据 n, m 的值得到，即 $D = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn} / \pi$ 。 n, m 的值直接与碳纳米管的导电性有关，一般来说， (n, n) 管全部为金属；对于 (n, m) 管，当 $n - m = 3j$ ，其中 j 为非零整数时，是具有很小带隙的半导体；其他管

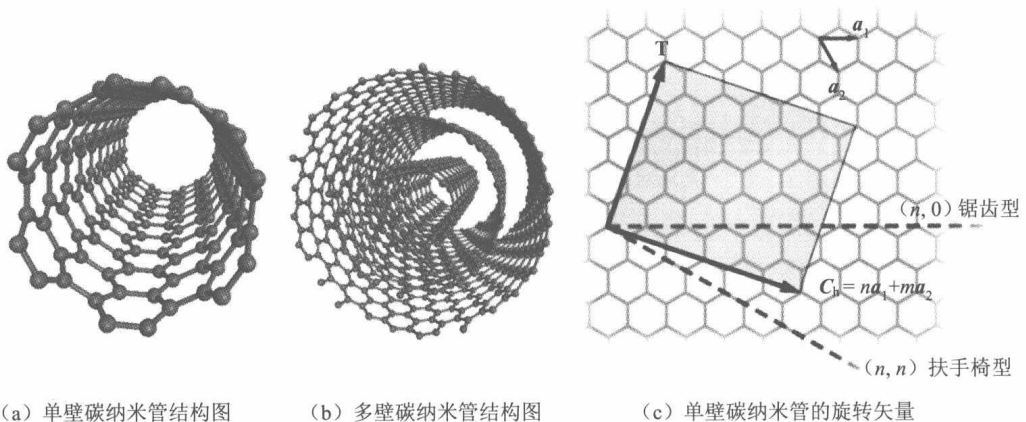


图 1-6 碳纳米管结构图及单壁碳纳米管的旋转矢量