

单层二硫化钼电输运性质的模拟计算

金泽林¹ 方海生^{1*} 定志东¹ 杨诺^{1, 2*}

¹ 华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉, 430074

² 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉, 430074

(方海生: hafang@hust.edu.cn; 杨诺: nuo@hust.edu.cn)

摘要: 由于具有窄带半导体特性, 单层二硫化钼 (SLMoS₂) 成为一种备受关注的新型的准二维材料。本文通过理论计算的方法研究了单层 MoS₂ 的热电性质。通过密度泛函 (DFT) 计算, 确定了单层 MoS₂ 的能带结构, 电子输运性质, 得到了塞贝克系数, 电导率和电子对热导率的贡献值。综合以上计算, 从理论上得到了单层 MoS₂ 的电导率和塞贝克系数, 并计算了其电输运性质随温度的变化。研究发现, 单层 MoS₂ 的功率因子较高, 并随温度升高而变大, 对比发现, 单层 MoS₂ 具有较大的热电应用潜力。因此可以通过引入声子工程来调控其热导率, 来提高单层 MoS₂ 的热电应用。

关键词: 单层二硫化钼, 电导率, 塞贝克系数, 功率因子, 密度泛函

0 引言

化石能源大规模利用和环境污染限制人类社会的进一步发展。在应对这一全球化危机中, 环境友好型的资源得到了广泛关注, 节能减排和新能源的开发利用是目前缓解这一危机的有效的措施。热电器件能够回收低品位的废热, 直接转化为电能, 同时没有额外消耗, 并且热电模块具有高可靠性和稳定性, 在运行过程中没有运动部件, 不产生噪音, 因此在新能源利用中具有特别的优势。在这样的大背景下, 原本在特殊场合应用的热电器件得到了广泛关注^[1-7]。

在热电器件的应用分析中, 描述其性能的一个重要参数是热电优值 (ZT), 表达式如下:

$$ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{latt} + \kappa_{elec}) \quad (1)$$

其中 S 是塞贝克系数, σ 是电导率, $\kappa_{latt}, \kappa_{elec}$ 分别是晶格热导率和电子热导率, 其中分子中的主要部分 $S^2 \sigma$, 即功率因子, 是由电学性质决定的。要提高热电器件的能量转换效率, 需要提高 ZT 值。通过计算分析, 当热电器件的 ZT 值达到 3 时, 热电器件才能和传统机械相互竞争。通过 ZT 的表达式可知, 提高热电优值可以通过提高热电器件的塞贝克系数或者电导率, 或者降低其热导率。为了提高热电优值, 研究人员提出了各种方法, 最重要几种方法分别是: 电子晶体-声子玻璃 (electron crystal phonon glass)^[8], 低维材料^[9], 声子工程^[10]。其中电子晶体-声子玻璃主要是保证材料中电子传输, 同时抑制声子传热, 达到提高热电优值的目的。低维材料的热电潜力自从 Dresselhaus M. S. 发现以来, 得到了极大的关注^[11; 12]。在低维体系中, 材料的态密度能够集聚在一些小的范围内, 这种态密度的

非对称性能够提高热电的功率因子^[11-13]。声子工程能够提供声子热导率的调控，通过超晶格结构、缺陷和掺杂，能够极大的减小热导率，使得一些原本无法应用于热电的材料在热电上得到关注^[14; 15]。另外还有一些其他的方法，如共振态（resonant state）^[16]，能量过滤（energy filtering）^[7]，在拓扑绝缘体中有重要地位的表面态等也用来提高热电优值^[17]。

在低维材料中，石墨烯作为典型的二维单层原子材料，由于其在电学和机械方面的优异性质，得到了深入的研究。但是石墨烯表现为半金属的电子结构，在热电上难以直接应用。通过原子修饰，引入掺杂、缺陷和纳米带，能够使石墨烯变为半导体，同时极大的降低热导率，提高热电优值^[18-20]。其他的二维材料，如硅烯^[21; 22]，也得到了相应研究。单层 MoS₂ 的由于其本征带隙^[23]，作为场效应管获得了关注^[24]。相比于石墨烯^[25]，单层 MoS₂ 的带隙显示出其热电应用的可能性，同时单层 MoS₂ 的高迁移率也预示高的电学输运性质。在声子传输方面，单层 MoS₂ 的三明治结构，增加了原子间的相互作用，抑制了热导率。最近，单层 MoS₂ 的电学和声学性质得到了研究，预测的热导率的计算值在 5 Wm⁻¹K⁻¹ 到 110 Wm⁻¹K⁻¹ 之间^[26; 27]，单层 MoS₂ 的塞贝克系数预测值高达 30 mV/K。同时粒子模型预测单层 MoS₂ 的热电优值在室温的时候能达到 0.5^[28]。同石墨烯一样，研究人员计算了单层 MoS₂ 带的热电性质，发现其高达 3.4^[29]。这些都引起了对单层 MoS₂ 热电性质的深入研究。

本文采用模拟计算的方法预测单层 MoS₂ 的热电性质。使用第一性原理计算程序 QUANTUM ESPRESSO^[30] 计算单层 MoS₂ 的能带结构，计算参数都经过收敛测试，根据 BTE (Boltzmann Transport Equation) 方程计算输运性质。最后得到了单层 MoS₂ 在不同掺杂下的随温度变化的热电输运性质。

1 模型和方法

如图所示为单层 MoS₂ 的结构，为三明治结构，上层和下层为硫（S）原子，中间层为钼（Mo）原子层。使用 Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Tetter 方程的局域密度泛函近似下的交换关联泛函进行计算^[31]。波函数的截断能为 160 Ry，第一布里渊区使用 16×16×1 的 Monkhorst-Pack 网格离散，在输运性质计算中使用了更密的网格，为 28×28×1，以保证得到收敛的输运性质。结构优化计算得到的单层 MoS₂ 的晶格常数为 3.13 Å，和之前报告的晶格常数 3.12-3.16 Å 比较吻合^[22; 23; 32]。在计算过程中，单层 MoS₂ 的有效厚度根据体 MoS₂ 的单层决定，为 6.16 Å。

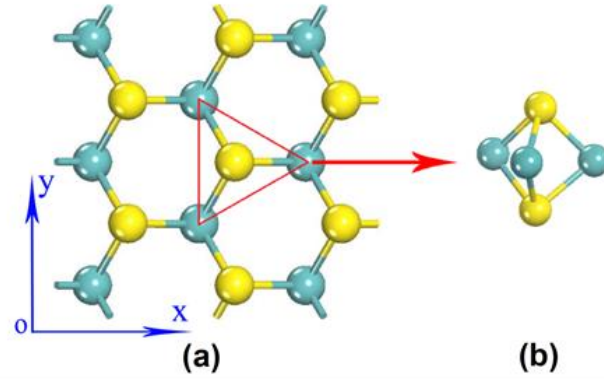


图 1 (a)单层 MoS₂ 的结构示意图，其中黄色原子为硫 (S) 原子，绿色原子为钼 (Mo) 原子。(b) 单层 MoS₂ 的侧视图。

Boltzmann 方程是求解粒子运输的有效方法，在热电材料的运输性质计算中得到了广泛应用。在弛豫时间近似和刚带近似下，可以得到材料的运输性质方程：

$$\sigma = L^{(0)} \quad (1)$$

$$S = -(1/eT)\sigma^{-1}L^{(1)} \quad (2)$$

$$\kappa_{elec} = 1/(e^2T)(L^{(2)} - L^{(1)}\sigma L^{(1)}) \quad (3)$$

其中运输表达式 $L^{(a)}$ 的具体表达式为：

$$L^{(a)} = e^2\tau \sum_n \int \frac{dk}{4\pi^2} \left(-\frac{\partial f(\epsilon_{nk})}{\partial \epsilon_{nk}} \right) \mathbf{v}_{nk} \mathbf{v}_{nk} (\epsilon_{nk} - \mu)^a \quad (4)$$

其中 $f(\epsilon_{nk})$ 是电子的费米-狄拉克分布函数， μ 是粒子的化学势， τ 是电子的弛豫时间， \mathbf{v}_{nk} 是电子运输的群速度。对于二维层状材料，认为物质只在平面内具有运输性质。同时考虑到电子在单层 MoS₂的弱各向异性，在计算单层 MoS₂的运输性质的时候，最终的运输性质为平面内的运输性质平均。

2 结果和讨论

分析材料电学性能的基础是能带结构。如图 2 所示为计算得到了单层 MoS₂ 的能带结构。从能带图上可以发现，单层 MoS₂为直接带隙半导体，其中带隙为 1.86 eV，和其他研究者计算得到的带隙 (1.69-1.98 eV) 吻合^[22; 23; 28; 32-34]。MoS₂ 能带结构的另外一个特点是在 Γ -K 路径上，在 K 点外，导带上还有一个波谷，这个波谷能量略高于 K 点波谷，但是有更大的有效质量。研究表明，多波谷和大的有效质量能够提高材料的热电优值。同时能带的态密度显示，在带边处，有多个峰值出现，根据 Mahan 和 Sofo 的理论^[13]，可知，带

边附近态密度上的峰值有助于提高热电材料的性质。

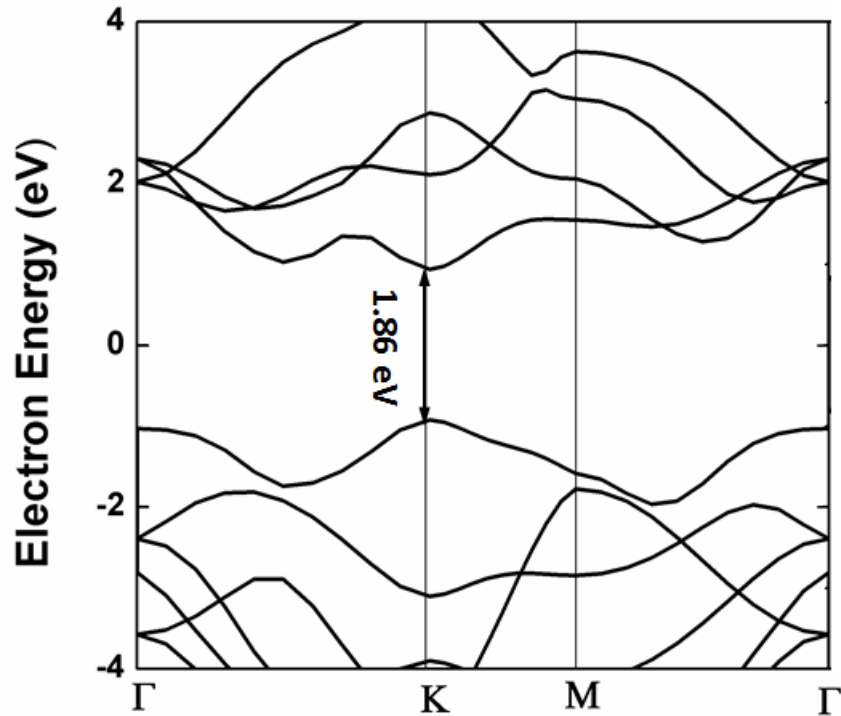


图 2 单层 MoS₂ 的能带结构和态密度。

图 3 所示的是通过密度泛函微扰理论 (density functional perturbation method, DFPT) 计算得到的单层 MoS₂ 声子色散关系。由于单层 MoS₂ 原胞中有三个原子, 所以色散关系中一共有九支 (三个声学支, 六个光学支)。其中 TA (in-plane transversal acoustic) 和 LA (Longitudinal acoustic) 在 Γ 点附近都是符合长波近似的线性关系, 而 ZA (out-plane transversal acoustic) 则在 Γ 点附近表现出抛物线近似的关系。对群速度的计算发现, 在 Γ 点处沿 Γ -K 路径方向上 TA 和 LA 的群速度分别是 667.5 m/s 和 1080.2 m/s, 远小于石墨烯对应两支的群速度, 分别为 3743 m/s 和 5953 m/s^[35]。可见, 单层 MoS₂ 可能有更小的热导率。

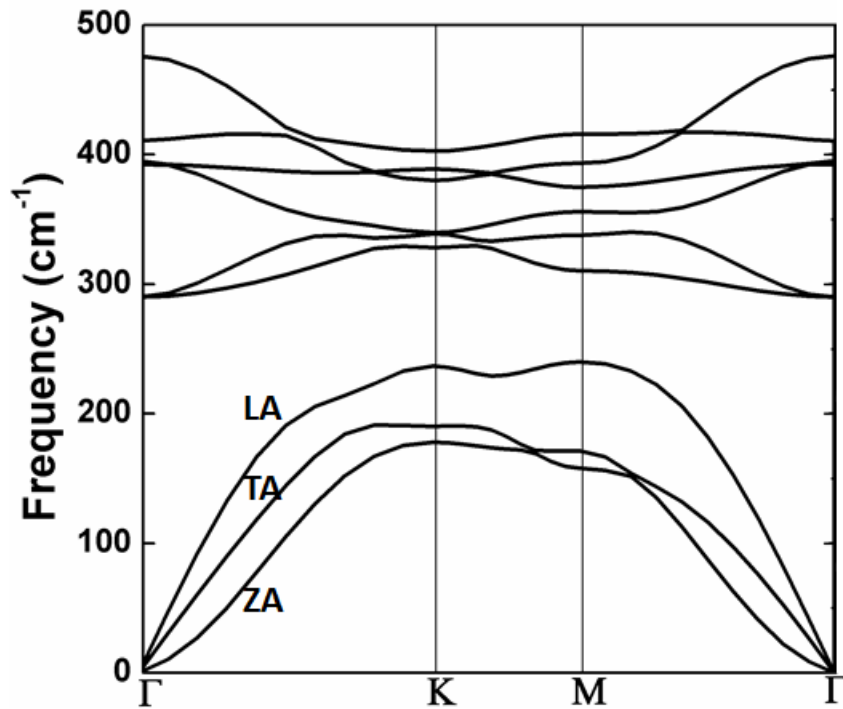


图 3 单层 MoS₂ 的声子色散关系和态密度。

如下图 4 所示为计算得到的热电输运系数。对于 p 型掺杂的单层 MoS₂，其电导率和电子热导率都随着载流子浓度的增大而变大，而塞贝克系数随载流子浓度增大而减小。因此 ZT 系数在载流子浓度变化范围内存在一个波峰。图 (d) 所示的功率因子显示出 ZT 值这种变化趋势。在图中还显示了输运性质随温度的变化。其中由于采用同一个弛豫时间常数，所以电导率没有变化。但是电子热导率和塞贝克系数都随着温度的增大而变大，所以相应的 ZT 系数也随着温度的变大而增大。对于 p 型掺杂的单层 MoS₂，其在 300K，400K 和 500K 对应的最大功率因子分别为 9 mW/mK²，15 mW/mK² 和 21 mW/mK²。高的功率因子显示单层 MoS₂ 在电学上具有良好的热电应用潜力。

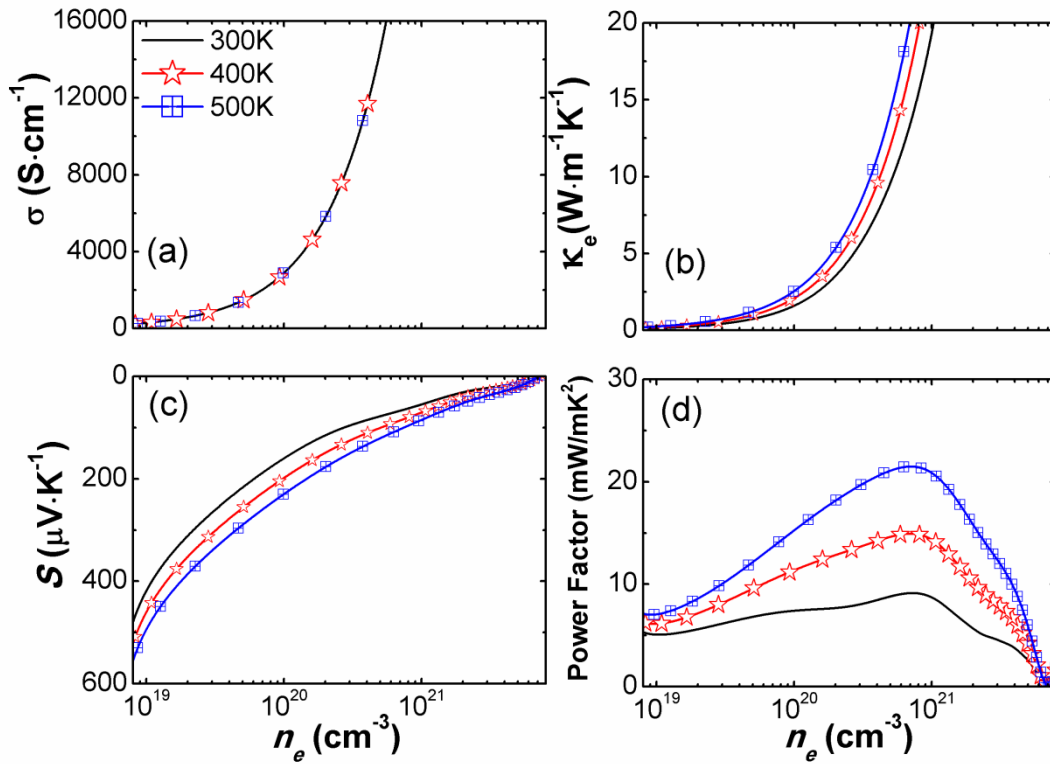


图4 p型掺杂单层 MoS₂的热电性质。

考虑到单层结构中层内原子间具有较强的相互作用，完整结构的二维结构一般具有较大的热导率，例如，单层无限大石墨烯具有较高的热导率，因此可能单层 MoS₂的可能应为高的热导率而没有热电优势。考虑到在计算引入的常数弛豫时间可能导致的高温时电导的低估，实际的热电功率因子应该略高于计算值。因此可以确定单层 MoS₂ 的功率因子较高。声子工程的办法可以用来控制降低热导率，同时保证电学的输运性质，来提高单层 MoS₂ 的热电优值。声子工程在降低硅和石墨烯上已经有大量可供参考的成功的事例，因此能够比较容易的在单层 MoS₂上得到实现。

3 结论

本文通过模拟计算的方法得到了单层 MoS₂ 的热电性质。由第一性原理的计算得到了单层 MoS₂ 的能带结构，通过 BTE 方程计算了电学输运性质。最终发现单层 MoS₂ 的功率因子随着温度的增大而增大，对 p 型掺杂，其功率因子最大值分别为 9 mW/mK², 15 mW/mK² 和 21 mW/mK²。分析发现单层 MoS₂ 具有良好的电学性质，限制其热电应用的可能原因是其具有相当的层内热导率。同时在计算中使用的常数的弛豫时间假设，可能会在计算结果中引入误差，但是在目前的计算结果基础上，可以期望通过声子工程的改造极大的降低热导率，实现单层 MoS₂ 的热电应用。

4 致谢

本工作得到以下科研经费的支持：国家自然科学基金 (51576076, 11204216) (杨诺), 国家自然科学基金 (51476068) (方海生)。

参考文献

- [1] Shakouri A. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2011, 41(1): 399-431.
- [2] Gaultois M W, Sparks T D, Borg C K, et al. A data-driven review of thermoelectric materials: Performance and resource considerations[J]. *Chemistry of Materials*, 2013: 2911-2920.
- [3] Biswas K, He J, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. *Nature*, 2012, 489(7416): 414-418.
- [4] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, et al. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(36): 3970-3980.
- [5] Vaqueiro P, Powell A V. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(43): 9577-9584.
- [6] Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(46): 8616-8639.
- [7] Minnich A J, Dresselhaus M S, Ren Z F, et al. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(5): 466-479.
- [8] Nolas G S, Morelli D T, Tritt T M. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1999, 29(1): 89-116.
- [9] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(8): 1043-1053.
- [10] Li N B, Ren J, Wang L, et al. Colloquium: Phononics: Manipulating heat flow with electronic analogs and beyond[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(3): 1045-1066.
- [11] Hicks L D, Dresselhaus M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(24): 16631-16634.
- [12] Hicks L D, Dresselhaus M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(19): 12727-12731.
- [13] Mahan G D, Sofo J O. The best thermoelectric[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1996, 93(15): 7436-7439.
- [14] Yang L N, Yang N, Li B W. Reduction of Thermal Conductivity by Nanoscale 3D Phononic Crystal[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1143.
- [15] Yang L, Yang N, Li B. Thermoelectric Properties of Nanoscale three dimensional Si Phononic Crystal[J]. *arXiv preprint arXiv:1410.8193*, 2014.
- [16] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states[J]. *Science*, 2008, 321(5888): 554-7.
- [17] Dragoman D, Dragoman M. Giant thermoelectric effect in graphene[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 203116.
- [18] Zhu L, Ma R, Sheng L, et al. Universal thermoelectric effect of Dirac fermions in graphene[J]. *Physical review letters*, 2010, 104(7): 076804.
- [19] Gunst T, Markussen T, Jauho A-P, et al. Thermoelectric properties of finite graphene antidot lattices[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(15): 155449.
- [20] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 6156-214.

- [21] Gu X, Yang R. First-Principles Prediction of Phononic Thermal Conductivity of Silicene: a Comparison with Graphene[J]. arXiv preprint arXiv:1404.2874, 2014.
- [22] Li X D, Mullen J T, Jin Z H, et al. Intrinsic electrical transport properties of monolayer silicene and MoS₂ from first principles[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(11): 115418.
- [23] Kadantsev E S, Hawrylak P. Electronic structure of a single MoS₂ monolayer[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(10): 909-913.
- [24] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(3): 147-50.
- [25] Jiang J-W. Graphene Versus MoS₂: a Review[J]. arXiv preprint arXiv:1408.0437, 2014.
- [26] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS₂): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(6).
- [27] Li W, Carrete J, Mingo N. Thermal conductivity and phonon linewidths of monolayer MoS₂ from first principles[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(25): 253103.
- [28] Huang W, Da H X, Liang G C. Thermoelectric performance of MX₂ (M=Mo,W; X = S, Se) monolayers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(10): 104304.
- [29] Fan D D, Liu H J, Cheng L, et al. MoS₂ nanoribbons as promising thermoelectric materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(13): 133113.
- [30] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(39): 395502.
- [31] Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3641-3662.
- [32] Scalise E, Houssa M, Pourtois G, et al. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS₂[J]. *Nano Research*, 2012, 5(1): 43-48.
- [33] Molina-Sánchez A, Wirtz L. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(15): 155413.
- [34] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS₂ from first principles[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(11): 115317.
- [35] Ong Z-Y, Pop E. Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(7): 075471.