

单层二硫化钼热导率分子动力学研究

廖全文¹ 刘志春^{*,1} 杨诺^{*,1,2} 刘伟¹

(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)

(刘志春: zcliu@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) 是一种备受关注的新型的准二维材料。本文使用分子动力学模拟计算了 SLMoS₂ 的热导率。并分别研究了热导率对尺寸、对温度的依赖关系。以及分析了势函数参数的非线性对热导率的影响。结果表明, 热导率表现出明显的尺寸效应及微弱的各向异性。并且, 热导率随着温度的增加而下降, 300K 时热导率为 116.8 Wm⁻¹K⁻¹。因为通过声子工程可以调低热导率, 所以 SLMoS₂ 有望成为高性能的热电材料。

关键词: 二硫化钼 导热系数 热膨胀系数 分子动力学

0 引言

随着全球日益严峻的环境形势, 节能减排已成为能源领域的热点, 热电材料的开发与利用受到广泛关注。热电技术作为一种新兴的能量转换方式, 能够直接地将工业废热转换为电能。其具有无运动部件、寿命长、运行安静、小型轻便以及环境友好等优点。在废热利用与开发、固态制冷领域具有巨大潜力, 对缓解我国严峻的能源形势具有重大意义。

热电材料的性能对提高热电转换效率, 使得热电技术能够大规模应用至关重要。热电材料的热电转换效率一般用无量纲热电优值 (ZT) 来表征, $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 式中的 S 是材料 Seebeck 系数, σ 是材料的电导率, T 是绝对温度, κ 是材料的热导率。 κ 包括电子热导率 (κ_e) 和声子热导率 (κ_p), 在半导体中声子的贡献往往起主要作用。 $S^2\sigma$ 常被成为材料的功率因子, 表征其电学性能。现有的绝大多数材料的 ZT 值都在 1 左右, 而能够媲美传统能量转换效率的热电材料需要 ZT 值达到 3。^[1] 可以通过提高功率因子和降低热导率的手段来提高 ZT 值, 然而材料的各个参数相互耦合, 使得很难调控单一参数而不影响其它参数, 这也解释了目前材料热电性能不高的原因。通过纳米结构材料, 调控声子热导率来提高热电性能已成为一种常用手段。^[2,3]

低维材料以其离散的态密度, 能够表现出高的热电性能。^[4] 石墨烯作为第一种二维材料, 具有超高的电学性质。^[5] 单层二硫化钼 (SLMoS₂) 具有与石墨烯类似的准二维结构, 作为窄带半导体具有高热电性能的潜力, 其电学和声学性质成为了研究的热点。Jiang 等^[6] 使用分子动力学预测了 MoS₂ 纳米带的热导率在 5Wm⁻¹K⁻¹ 左右。Zhang 等^[7-9] 使用多种方法计算的 SLMoS₂ 热导率分别是: 1.35Wm⁻¹K⁻¹ (平衡分子动力学)、23.2Wm⁻¹K⁻¹

(非平衡格林函数)和 $26.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (玻尔兹曼输运方程)。然而,有些研究成果报导了更高的热导率。Li 等^[10]使用第一性原理预测其热导率为 $83\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。使用高纯度的多层 MoS_2 样品,实验测得悬空的多层 MoS_2 热导率达到了 $52\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[11]和 $35\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[12]。Liu 等^[13]声称单晶 MoS_2 热导率下限为 $85\text{-}110\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。现有的结果表现出明显的分歧,需要更多的工作来确定其热导率。热膨胀系数是材料的一个特征参数,通常作为材料非线性的一种表征,非线性的准确与否关系到势函数对声子散射评价的准确性。而声子散射过程直接影响了声子的平均自由程和弛豫时间等输运特性,决定了声子热导率的大小。

本文使用平衡分子动力学方法,采用 Stillinger-Weber(SW)势函数^[6],计算了 SLMoS_2 的声子热导率,并探究了热导率的尺寸效应以及对温度的依赖关系。然后使用分子动力学方法,计算了 SLMoS_2 的热膨胀系数 (α),用以评价势函数对非线性的描述。

1 模型和方法

SLMoS_2 的结构示意图如图 1 所示,黄色原子代表硫 (S) 原子,墨绿色原子代表钼 (Mo) 原子,是具有三层原子组成的六角形蜂巢结构的准二维材料。与石墨烯的结构类似,x 和 y 方向分别是 Armchair 和 Zigzag。在分子动力学的计算中,取如图 1 所示的 $1.08\text{nm}\times 0.94\text{nm}$ 的结构作为最小重复单元 (UC),具有 36 个原子。

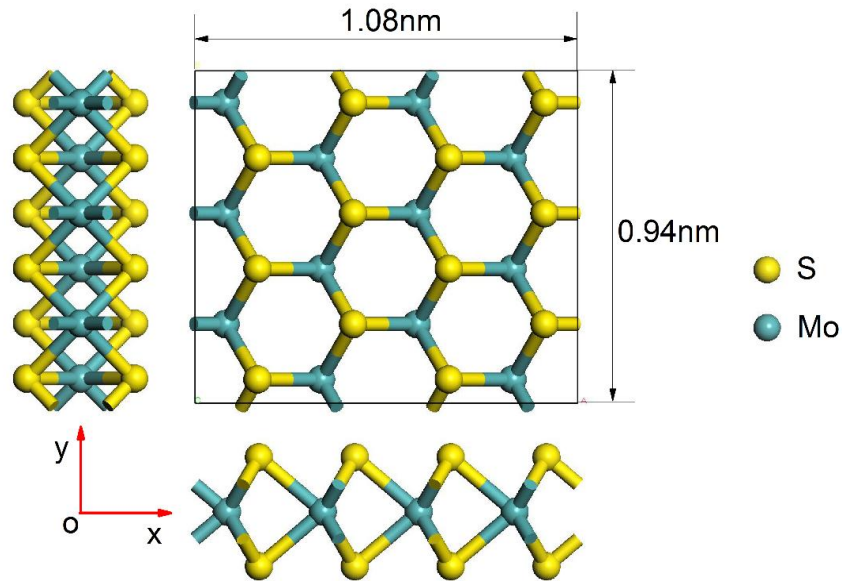


图 1 SLMoS_2 的结构示意图

我们使用分子动力学软件 LAMMPS^[14]来计算 SLMoS_2 的热导率,平衡分子动力学计算热导率由格林-库伯公式^[15]得到

$$\kappa = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle \vec{J}(\tau) \cdot \vec{J}(0) \rangle d\tau \quad (1)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数, V 是模拟系统的体积, T 是绝对温度, $\bar{J}(\tau) \cdot \bar{J}(0)$ 是自相关函数, $\langle \rangle$ 代表统计平均。本文模拟采用 SW 势函数, 这个势函数由 Jiang 等^[6]拟合, 能够较好的重现 MoS₂ 的晶格结构参数和声子色散关系。在这个势函数中, 没有考虑弱的层间范德华相互作用, 因而在模拟中并不会层间的相互作用。以图 1 中的结构为最小单元, 通过复制得到的模拟的尺寸, 从 2×2 到 32×32 个周期性单元。模拟的过程中, 在平面方向上都是周期性边界。

在热导率的计算中, 使用速度 Verlet 算法积分运动方程, 分子动力学模拟的步长设置为 0.5fs。首先, 在正则系综 (NVT) 下使用 Nose-Hoover 热浴, 使系统在 300K 达到平衡态, 这个过程历时 250ps。然后, 在等温等压系综 (NPT) 下, 保持 300K 运行 500ps 达到零压状态。零压的结构尺寸和势能由 100ps 内时间平均得到。得到零压结构之后, 再于正则系综下保持 300K 运行 250ps, 此间记录每步的势能数值, 当其与平均的势能值误差小于 10⁻⁴% 时, 则切换到微正则系综, 继续运行 5ns 以消除热浴的影响。最后再运行 4ns, 每 2.5fs 记录一次热流值, 以得到热流自相关函数。通过式 1, 由热流自相关函数积分可以得到热导率, 最终的热导率由 12 个不同初始速度的算例平均得到。

热膨胀系数表征材料尺寸随温度的变化关系, 在温度 T 下热膨胀系数 α 的表达式是

$$\alpha = (dL/dT)_T / L \quad (2)$$

式中 L 是常温下的样品长度。但是在分子动力学中, 通过晶格常数与温度的关系, 这种方法直接得到的热膨胀系数, 结果的精度不足以研究热膨胀系数与温度的关系。^[16]因此, 热膨胀系数采用下式计算

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{3VB_m} \quad (3)$$

式中 V 是摩尔体积, B_m 是等温体积模量, C_v 是摩尔等容比热容, γ 是 Gruneisen 数。

在这些参数中, V 可直接从分子动力学模拟得到。由 $B_m = -V(dP/dV)_T$, $P = -(dE/dV)_T$ 得 $B_m = V(d^2E/dV^2)_T$, 再由式 $\gamma = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{d \ln B}{d \ln V}$ ^[17] 可得 Gruneisen 数。由速度自相关函数, 经过快速傅里叶变换可得到声子态密度 $g(\nu)$, 然后声子态密度经过处理, 可以得到 C_v , 其表达式如下

$$C_v = 3nN_A k_B \int E(x)g(\nu)d\nu, \quad (4)$$

$$E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, x = h\nu/k_B T,$$

其中 ν 是声子频率, n 是单个分子包含的原子个数, N_A 是阿伏伽德罗常数, h 是普朗克常数。

2 结果与讨论

SLMoS₂ 的热导率如图 2 所示, (a) 和 (b) 分别表示了 8×8 结构 y 方向的热流自

相关函数和热导率的详细数据。(c)和(d)分别表示了热导率与 SLMoS₂ 尺寸和温度的关系。

在图 2 (a) 中, 黑线表示不同初始速度下得到的热导率, 蓝线是热导率的平均值, 横坐标是自相关时间。可以看出随着自相关时间的增加, 热流自相关函数信号逐渐减弱, 热导率先增加然后收敛。在热导率的计算中, 通常需要使用不同的初始速度计算多次, 然后取平均值。一方面是因为热流自相关函数记录中存在噪声, 从图 2 (b) 可看出, 随着自相关时间的增加, 热流自相关函数信号会逐渐衰减至 0, 而热噪声的强度却认为基本保持不变。当信号衰减到与噪声同量级或者更小时, 噪声就会显著影响热导率的最终结果。另一方面是增加结果的遍历性, 理论上模拟的次数越多、时间越长, 结果越准确, 而实际上不可能实现, 所以使用不同初始条件计算多次, 作为增加结果准确性的通用方式, 图 2 (a) 中黑线的差异体现了初始条件的影响。一般认为热噪声是完全随机的, 所以使用多个初始条件多次计算, 或者增加计算的时间, 增加统计的样本总体都有利于减少热噪声的影响。

图 2 (b) 给出了 300K 下 8×8 结构平均的热流自相关函数 (红线) 和热导率的积分曲线 (蓝线)。热流自相关曲线随着自相关时间逐渐衰减, 如绿线所示, 在 220ps 左右衰减至 0。热导率的积分曲线也在 220ps 收敛到 93.6Wm⁻¹K⁻¹, 与热流自相关曲线的趋势完全相符。

图 2 (c) 给出了热导率与长度的关系, 长度是最小单元 (UC) 的整数倍。可以看出, 尺寸效应存在于热导率与长度的关系中, 当尺寸大于 8×8 (8.66nm×7.5nm) 时, 热导率呈现出收敛的趋势。表明此时的尺寸足以克服尺寸效应的影响, 可以将此时的热导率作为无限大 SLMoS₂ 的热导率。从 x 和 y 方向的热导率可知, Armchair 和 Zigzag 方向的热导率存在微弱的各向异性, 我们把 32×32 结构两个方向的平均值 (116.8Wm⁻¹K⁻¹), 取为最终 300K 下 SLMoS₂ 的热导率值。

图 2 (d) 给出了热导率随温度的变化关系, 随温度的升高, 热导率出现了明显的降低, 分别是 79.6Wm⁻¹K⁻¹ (400K) 和 52.9Wm⁻¹K⁻¹ (500K)。因为较高的温度会增加声子散射的水平, 降低声子平均自由程, 从而降低热导率。然而低的热导率有助于热电性能的提高, 说明高温下 SLMoS₂ 可能具有更高的热电性能。同时, 结合现在已广泛使用的声子工程技术, 有望极大地降低其热导率, 因平均自由程远小于声子, 电子的输运性质基本不受影响, 使得其热电性能成倍地提高。

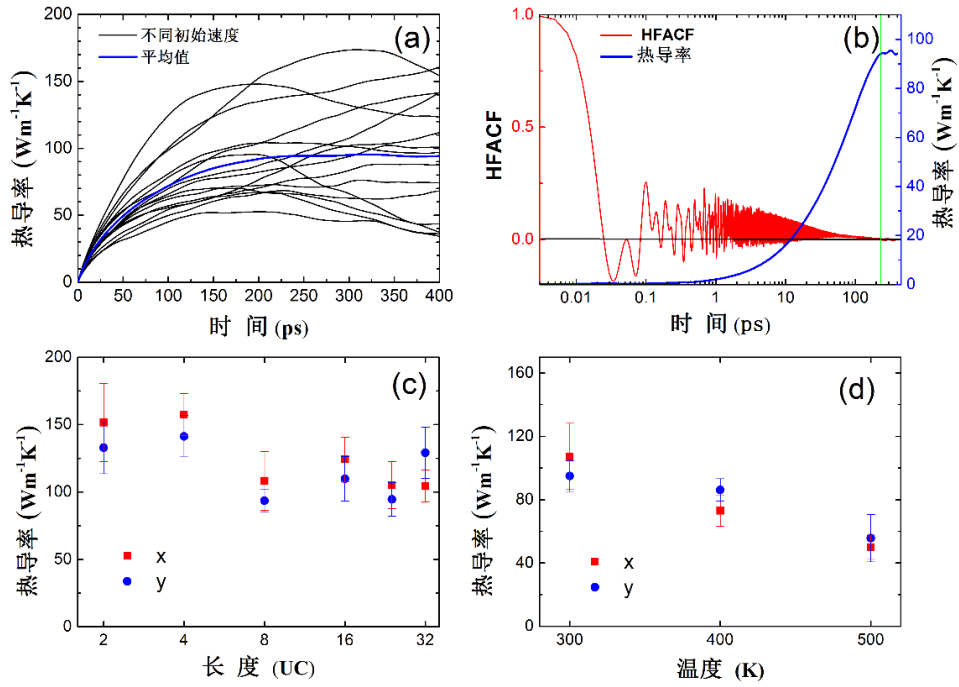


图 2 (a) 不同初始速度条件热导率及其平均值与自相关时间的关系；(b) 热流自相关函数 (HFACF) 和热导率积分曲线。(a) 和 (b) 均是 300K 下 8×8 结果 y 方向的数据。(c) SLMoS₂ 热导率与长度的变化关系；(d) 8×8 结构热导率与温度的关系。

与已有的热导率结果相比较，我们得到了最大的热导率值。虽然使用了同样的势函数，由于尺寸的限制，纳米带^[6, 18]的结果往往都比单层的结果小。实验测得多层 MoS₂ 的热导率为 $85 \sim 110 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[13]，样品缺陷有可能导致结果偏低。此外，我们的结果也和第一性原理的预测值相近，而且 $83 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[10] 被认为是热导率的下限。因此，与以往的结果相比，我们的热导率在误差范围内是可靠的。

图 3 分别给出了 (a) 300K 时声子振动态密度及比热容的积分曲线；(b) 等容比热容随温度的变化关系；(c) 热膨胀系数随温度的变化关系。从图 (a) 中可以看出，SLMoS₂ 原子的振动频率主要分布在 $0 \sim 30 \text{ THz}$ ，这部分的声子对比热容具有主要的贡献，300K 时的比热容在 $50 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 左右。从图 (b) 中可以发现，随着温度的增加，比热容呈现出先增加然后逐渐收敛的趋势，这与实验和理论相吻合。因为随着温度增加，更高频率的声子会被激发，这些振动模式会储存额外的能量，比热容也随之增加。直至绝大多数的声子模式都被激发后，则比热容呈现收敛的趋势。图 (c) 中给出了分子动力学和第一性原理准谐近似方法计算的热膨胀系数，与现有的第一性原理结果^[19]比较符合。热膨胀系数随着温度增加，先增加然后收敛，分子动力学的结果略低于第一性原理。在分子动力学计算中，更高温度下结构出现不稳定的现象，导致不能计算更高的温度，这可能与势函数的参数有关。在 300K 时，热膨胀系数为 $4.83 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，略低于第一性原理的预测^[19]，我们的热膨胀系数相当于 200K 时的数据，这说明所采用的势函数参数低估了非线性的影响。从前面的分析可知，低热膨胀系数导致高估了热导率的数值。因此，这里的热导率数值应该是 SLMoS₂ 热导率的上限。

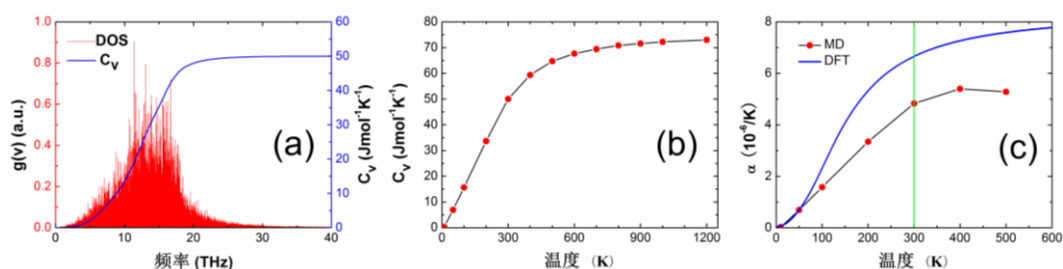


图3 (a) 300K 时声子振动态密度及比热容的积分曲线；(b) 等容比热容随温度的变化关系；(c) 热膨胀系数与温度的变化关系。

3 结论

本文使用分子动力学方法计算了 SLMoS_2 的热导率，并研究了热导率的尺寸效应、热导率与温度的关系，分析了势函数参数的非线性对热导率的影响。结果表明，热导率表现出明显的尺寸效应，在 $8.66\text{nm} \times 7.5\text{nm}$ 时收敛；热导率随着温度的增加而下降，不同温度下的热导率是 116.8 (300K)、 79.6 (400K)、 52.9 (500K) $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。对热膨胀系数的计算表明，采用的势函数对非线性的考虑不足，致使热导率的结果偏高，得到的结果是真实结果的上限。通过声子工程（声子晶体、同位素掺杂等），可以大幅降低热导率， SLMoS_2 有望成为高性能的热电材料。

参考文献

- [1] Shakouri A. Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials [J]. Materials Research, 2011, 41(1): 399.
- [2] Yang L, Yang N, Li B. Extreme low thermal conductivity in nanoscale 3D Si phononic crystal with spherical pores [J]. Nano letters, 2014, 14(4): 1734-8.
- [3] Yang N, Zhang G, Li B. Ultralow thermal conductivity of isotope-doped silicon nanowires [J]. Nano letters, 2008, 8(1): 276-80.
- [4] Mahan G, Sofo J. The best thermoelectric [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1996, 93(15): 7436-9.
- [5] Balandin A A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials [J]. Nature materials, 2011, 10(8): 569-81.
- [6] Jiang J, Park H S, Rabczuk T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS_2): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(6): 064307.
- [7] Wei X, Wang Y, Shen Y, et al. Phonon thermal conductivity of monolayer MoS_2 : A comparison with single layer graphene [J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(10): 103902.
- [8] Liu X, Zhang G, Pei Q, et al. Phonon thermal conductivity of monolayer MoS_2 sheet and nanoribbons [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(13): 133113.

- [9] Cai Y, Lan J, Zhang G, et al. Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂ [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(3): 035438.
- [10] 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.
- [11] Sahoo S, Gaur A P S, Ahmadi M, et al. Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(17): 9042-7.
- [12] Yan R, Simpson J R, Bertolazzi S, et al. Thermal Conductivity of Monolayer Molybdenum Disulfide Obtained from Temperature-Dependent Raman Spectroscopy [J]. *ACS nano*, 2014, 8(1): 986-93.
- [13] Liu J, Choi G, Cahill D G. Measurement of the anisotropic thermal conductivity of molybdenum disulfide by the time-resolved magneto-optic Kerr effect [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(23): 233107.
- [14] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *Journal of computational physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [15] Hoover W G, Evans D J, Hickman R B, et al. Lennard-Jones triple-point bulk and shear viscosities. Green-Kubo theory, Hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics [J]. *Physical Review A*, 1980, 22(4): 1690.
- [16] Hayashi H, Saitou T, Maruyama N, et al. Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5-6): 613-9.
- [17] Ruffa A R. Statistical thermodynamics of insulators [J]. *The Journal of chemical physics*, 1985, 83(12): 6405.
- [18] Jiang J, Zhuang X, Rabczuk T. Orientation dependent thermal conductance in single-layer MoS₂ [J]. *Scientific reports*, 2013, 3: 2209.
- [19] Huang L, Gong P, Zeng Z. Correlation between structure, phonon spectra, thermal expansion, and thermomechanics of single-layer MoS₂ [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(4): 045409.