



2015 中国
工程热物理年会
文章编号: 153092

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*}

纳米传热实验室, <http://energy.hust.edu.cn/nanoheat/>

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

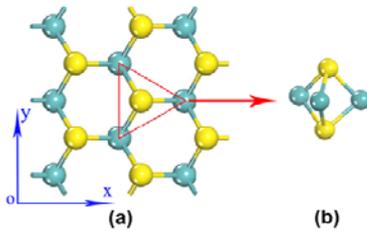


前言

近年来热电转换提供了一种新的能源利用方式, 热电器件能将低品位的废热转换成高品质的电能, 同时没有额外功耗。热电优值 ZT 被用来作为衡量热电转换效率的标准。 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{\text{elec}} + \kappa_{\text{pho}})$ 。当 ZT 值达到 3 时, 热电器件才能和传统汽轮机或燃气轮机相互竞争。

低维材料的热电潜力自从被 Dresselhaus M. S. 发现以来, 得到了极大的关注。低维材料的态密度能够聚集在一些小的范围内, 这种态密度的非对称性能够提高热电的功率因子。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。

相比于石墨烯, 新型准二维单层二硫化钼 (SLMoS_2) 带隙窄, 更适合热电应用。 SLMoS_2 的高迁移率也预示其有良好的电学输运性质; 三明治结构, 增加了原子间的相互作用, 抑制了热导率。本文通过理论计算的方法研究了 SLMoS_2 的热电性质: 依据密度泛函理论 (DFT) 计算了 SLMoS_2 的能带结构, 通过玻尔兹曼输运方程得到了塞贝克系数、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 SLMoS_2 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。研究表明, SLMoS_2 的功率因子较高, 并随温度升高而变大。对比发现, SLMoS_2 具有较大的热电应用潜力。因此可以通过声子工程来减小其热导率, 增强 SLMoS_2 的热电应用前景。



(a) 为 top view, (b) 为 side view.

- 三明治结构, 上层和下层为硫原子 (黄色), 中间层为钼原子 (蓝色)。
- 结构优化计算得到的单层 MoS_2 的晶格常数为 3.13 \AA , 和之前报道的 $3.12\text{-}3.16 \text{ \AA}$ 比较吻合。
- 在计算过程中, 单层 MoS_2 的有效厚度根据体 MoS_2 的单层决定, 为 6.16 \AA 。

计算方法

本文采用基于密度泛函理论的赝势平面波法, 使用局域密度泛函近似下的交换关联泛函计算电子的能带结构。波函数的截断能为 160 Ry , 不可约布里渊区使用 $16 \times 16 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格离散, 输运性质计算中的网格为 $28 \times 28 \times 1$ 。

在弛豫时间近似和刚带近似下, 载流子输运系数由 Boltzmann 方程求解得出:

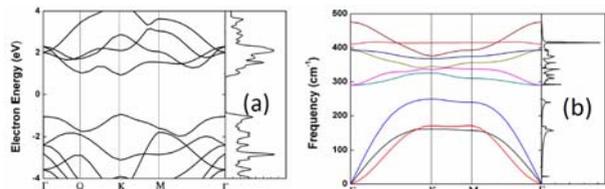
$$L^{(\alpha)} = e^2 \tau \sum_{\mathbf{k}} \int \frac{dk}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f(\epsilon_{\mathbf{nk}})}{\partial \epsilon_{\mathbf{nk}}} \right) v_{\mathbf{nk}} v_{\mathbf{nk}} (\epsilon_{\mathbf{nk}} - \mu)^\alpha$$

$$\sigma = L^{(0)} \quad S = -1 / (eT) \sigma^{-1} L^{(1)}$$

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

对于二维层状材料, 认为物质只在平面内具有输运性质。在单层 MoS_2 中, 电子呈弱的各向异性。因此在计算单层 MoS_2 的输运性质时, 最终只考虑平面内的平均输运系数。

模拟结果和分析

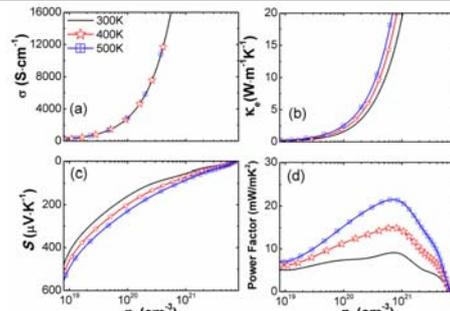


(a) 电子能带结构及电子态密度

- 在 K 点处出现直接带隙, 值为 1.86 eV , 与之前的实验值、理论值 ($1.69 - 1.98 \text{ eV}$) 吻合。
- 沿 Γ -K 途中, 导带在 Q 处也出现了谷底。与 K 处的谷底相比, Q 处表征的有效电子质量更大, 因而该点处的电声散射很强。
- 载流子的有效质量大, 且能带出现多谷的结构; 如态密度所示, 导带和价带边都出现了尖峰。这些都是 ZT 系数高的表现。

(b) 声子色散曲线和声子态密度

- 在 Γ 处, ZA 模式的色散曲线呈抛物线型, LA 和 TA 模式为线性。
- 在 Γ 处沿 Γ -M 方向的群速度约是 667.5 m/s (TA) 和 1080.2 m/s (LA), 远小于石墨烯中的对应群速度—— 3743 m/s (TA) 和 5953 m/s (LA)。



p 型掺杂的单层 MoS_2 的热电输运系数

- 电导率 (σ) 和电子热导率 (κ_e) 随着载流子浓度 (n_e) 增大而增大, 塞贝克系数 (S) 随载流子浓度增大而减小。因此功率因子 (Power Factor) 随载流子浓度变化时, 存在一个峰值。
- 由于采用同一个弛豫时间常数, 电导率随温度几乎没有变化。但是电子热导率和塞贝克系数都随着温度的增大而增大, 相应的功率因子也随着温度的增大而增大。
- 300 K , 400 K 和 500 K 对应的最大功率因子分别为 $9 \text{ mW/m}^2 \text{ K}^2$, $15 \text{ mW/m}^2 \text{ K}^2$ 和 $121 \text{ mW/m}^2 \text{ K}^2$ 。功率因子越大, 对应的 ZT 值也越大, 从电学性质上看, 单层 MoS_2 具有良好的热电应用潜力。
- 弛豫时间近似低估了高温电导率, 高温下功率因子比实际值小

结论

本文通过模拟计算的方法得到了单层 MoS_2 的热电性质。由第一性原理计算得到了单层 MoS_2 的能带结构, 通过 BTE 计算其电学输运性质。单层 MoS_2 具有良好的电学性质, 功率因子随着温度的增大而增大。本组其它研究结果表明, 单层 MoS_2 的晶格热导率在 300 K 下的热导率为 $116.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。 500 K 时的晶格热导率更小, ZT 可达 0.26 。该值远高于纯硅、纯石墨烯的相应参数。同时, 弛豫时间的常数近似使计算的高温功率因子、 ZT 偏小。声子工程大幅度提高硅和石墨烯的 ZT 值, 而单层 MoS_2 的热电性能远好于纯硅、纯石墨烯。因此单层 MoS_2 会有更好的热电应用前景。

致谢

国家自然科学基金 (51576076, 11204216) (杨诺), 国家自然科学基金 (51476068) (方海生)