

二维材料 $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 热电性能的第一性原理计算

王艳 陈南迪 杨陈 曾召益 胡翠娥 陈向荣

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) via first-principles calculations

Wang Yan Chen Nan-Di Yang Chen Zeng Zhao-Yi Hu Cui-E Chen Xiang-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 116301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201939

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

Cr二维单层薄片中Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al_2O_3 : a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

二维材料 $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 热电性能的第一性原理计算*

王艳¹⁾ 陈南迪¹⁾ 杨陈¹⁾ 曾召益¹⁾ 胡翠娥^{1)†} 陈向荣²⁾

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2020年11月18日收到; 2021年1月13日收到修改稿)

利用密度泛函理论结合玻尔兹曼输运方程, 预测了二维层状热电材料 $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 的热电性质. 两种材料都具有较低的热导率, 材料的晶格热导率随温度的升高而降低, 且表现出各向异性. 而电子热导率随温度的升高而升高. 在较低温时, 晶格热导率对总热导率的贡献占据主导地位. 较高的载流子迁移率、电导率及塞贝克系数也对材料的热电转换效率产生极大的影响, 展现出较为优异的电输运性能. 对比分析 PdTe_2 和 PtTe_2 两种材料的 ZT 值, 发现两种材料的热电性能以 p 型掺杂为主. PtTe_2 单层的 ZT 值高于 PdTe_2 单层, 并且 PtTe_2 单层在常温下的 ZT 峰值可达到 2.75, 是一种极具潜力的热电材料.

关键词: 第一性原理计算, 输运性质, 热电效应, 电导及热导

PACS: 63.20.dk, 74.25.F-, 74.25.fg, 74.25.fc

DOI: 10.7498/aps.70.20201939

1 引言

能源危机日益严重, 驱使着新能源领域发展. 作为新型能源材料, 热电材料对环境友好, 能直接将废热、余热转换为电能. 近年来, 热电材料独特的性质引发了人们的关注. 热电转换装置具有体积小、可靠性高、适应温度范围广等优点, 可以将其用于军事、航天、医疗、通信、可穿戴设备等领域. 目前热电装置已初步运用到汽车的废热回收和垃圾燃烧余热发电等方面^[1]. 遗憾的是热电材料的转换效率仍受制于热电优值 (ZT). 探索高性能热电材料和提升材料热电性能是研究的两大重点. 提高材料热电性能, 除了可以通过提高功率因子改善材料的电学性质, 还可以通过降低材料的导热系数提

高材料的 ZT 值^[2-5]. 二维材料的量子局域效应可以有效提高材料的功率因子, 同时层间的多种界面散射可以增加声子散射, 降低声子热导率^[6]. 因此, 二维材料是极具潜力的热电材料, 探究其热电性能已成为科学界的一个热门话题^[7,8]. 过渡金属硫化物是典型二维热电材料, 但材料的 ZT 值并不理想^[9-12]. 近年来, 人们对带有 S 和 Se 原子的贵金属 (如 Pd 和 Pt) 化合物进行了大量的理论和实验研究, PdSe_2 正交结构的热电性质明显优于其六角结构^[8,13-18]. Pt 基化合物的性能优异, 目前已有实验合成了 PbTe-PtTe_2 的纳米粒子, 增强了材料热电性能^[3]. Wang 等^[19] 制备出了具有高导电性的层状 PtTe_2 薄片, 但关于层状有序结构 $X\text{Te}_2$ 材料的理论研究还比较匮乏. 本文利用第一性原理计算的方法对二维材料 $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 的热电输运性质展开了研究.

* 重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxmX0501, cstc2020jcyj-msxmX0616) 和重庆市教委科学技术研究项目 (批准号: KJ1703044, KJ1703062, KJ1600520) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cuiehu@126.com

2 计算方法

本文采用第一性原理计算软件包 VASP 来计算材料的晶体结构 [20–24]. 计算的结构基于已被实验制备的稳定三维材料 PdX_2 [25,26]. 选取三维材料其中一层作为研究对象, 为避免层间相互作用, 将真空层厚度设定 20 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). 使用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 来处理交换关联 [23]. 平面波基组的截断能设定为 500 eV , 在结构优化和自洽计算中采用布里渊区 $15 \times 15 \times 1$ 的 k 网格点 [27]. 为了保证计算的精度, 总能的收敛精度达到 10^{-7} eV , 原子间力的收敛标准为 0.001 eV/\AA . 对于热输运性质, 通过求解玻尔兹曼声子输运方程获得晶格热导率 [28,29]. 构建 $5 \times 5 \times 1$ 的超胞, 采用有限位移法进行声子谱计算, 进而确定二阶原子间力常数 [30], 采用 $4 \times 4 \times 1$ 的超胞计算了三阶力常数. 基于玻尔兹曼输运理论获得热电输运参数 [27]. 为了得到更准确的热电输运参数, 采用 $45 \times 45 \times 1$ 的密集 k 点网格对倒空间采样进行自洽计算. 弛豫时间 τ , 有效质量 m^* 及载流子迁移率 μ 由 Bardeen-Shockley 形变势理论得到 [31,32]:

$$\tau = \frac{\mu m^*}{e}, \quad (1)$$

$$\mu = \frac{e \hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d E_1^2}, \quad (2)$$

其中 C_{2D} , m^* , m_d 和 E_1 分别对应有有效弹性模量、输送方向有效质量、平均有效质量及形变势常量, e 为电子电量. 用形变势理论来估算弛豫时间是一种可靠的方法, 目前已经成功运用在多种二维层状或三维块体热电材料中 [32–34].

3 结果与讨论

二维层状 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 材料, 空间群为 $P2_1/c$, 具有和石墨烯类似的褶皱结构. 图 1 展示了 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 层状材料的晶体结构, 2 个 X ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 原子和 3 个 Te 原子, 构成 5 边网格状. 计算得到的晶格参数信息如表 1 所示, PdTe_2 优化后的晶格常数 a 为 6.145 \AA , 与已有研究结果 $6.147, 6.14 \text{ \AA}$ 相吻合 [8]. PtTe_2 的晶格常数 a 为 6.423 \AA , 与已有结果 6.44 \AA 相吻合 [35].

X ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 独立原子坐标为 $(0.5, 0.5, 0.5/0, 0, 0.5)$; Te 原子独立坐标为 $(0.62, 0.13, 0.54/0.12, 0.37, 0.46)$.

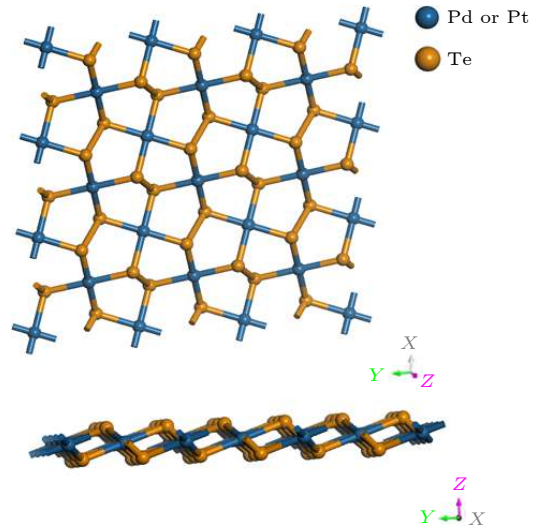


图 1 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 单层结构的顶视图和侧视图
Fig. 1. Top and side views of XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) monolayers.

表 1 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 单层的晶格常数 (a, b)
Table 1. The optimized lattice parameters (a, b) of XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) monolayers.

Materials	Results	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
PdTe_2	Present	6.437	6.145
	Calc.	6.44 ^[8] , 6.439 ^[35]	6.14 ^[8] , 6.147 ^[35]
PtTe_2	Present	6.423	6.12
	Calc.	6.44 ^[36]	—

XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 的声子色散图如图 2 所示. XTe_2 单层的声子谱在高对称方向上没有虚频, 说明优化后的结构具有热力学稳定性. PdTe_2 和 PtTe_2 单层声子振动的最高频率分别为 $6.33, 5.82 \text{ THz}$, 与已有结果 $6.09, 5.24 \text{ THz}$ 相吻合 [16,36]. $\text{PdTe}_2, \text{PtTe}_2$ 单层的声子振动最高频率低于常见热电材料 PdS_2 和 PdSe_2 的声子振动频率. 两种材料的声子振动最高频率较低, 则声学分支频率也相应较低. 由于晶格热导率依赖于声学分支, 表明这两种材料的晶格热导率可能低于其他常见热电材料. PtTe_2 的声子振动频率低于 PdTe_2 的声子振动频率, 这是因为元素 Pt 的原子质量比 Pd 更大, 会抑制声学支频率. 这意味着 PtTe_2 可能比 PdTe_2 有更低的晶格热导率, 更优异的热电性能. XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 材料的能带结构如图 3 (a), (b) 所示. 层状 $\text{PdTe}_2, \text{PtTe}_2$ 属于间接带隙半导体材料,

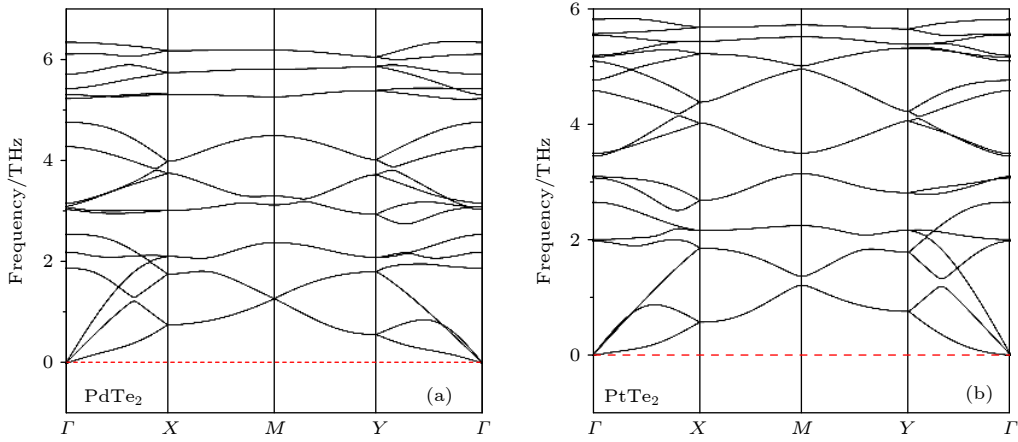


图2 PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 的声子色散图

Fig. 2. Calculated phonon dispersion curves of PdTe₂ (a) and PtTe₂ (b).

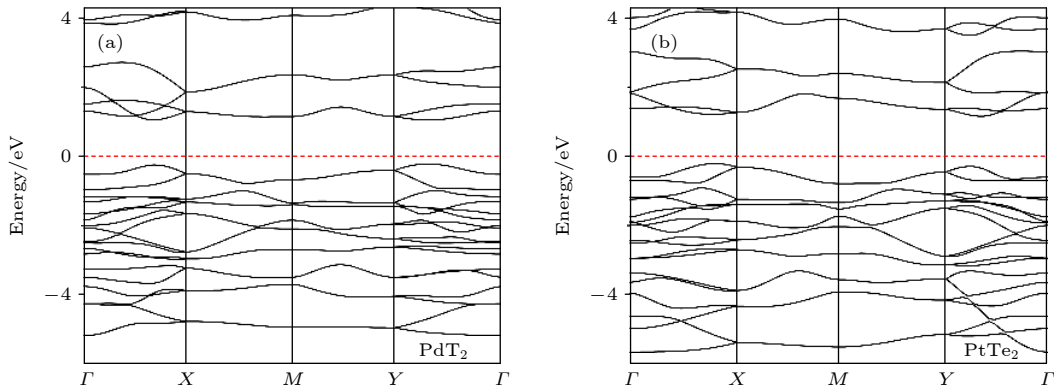


图3 PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 单层沿布里渊区高对称方向的能带结构

Fig. 3. Calculated energy-band structure of layered PdTe₂ (a) and PtTe₂ (b) along high-symmetry directions of the Brillouin zone.

价带顶部的能带相比导带底部的能带来说更为陡峭. 计算得到的带隙值分别为 1.24, 1.38 eV, 与已有 PdTe₂ 的计算结果 1.24 eV 吻合^[8].

晶格热导主要源于声子间的非谐效应, 是声子模式热导贡献的总和. 每一支声子模式的热导与声子群速度有关, 与声子群速度的平方成正比. 通过声子谱计算了声子群速度, 如图 4 所示. 图 4 展示了声学分支 3 种模式: LA (纵声学支), TA (横声学支) 和 ZA (平面外的声学支) 的声子群速度. 声子群速度 ZA 分支小于 TA 和 LA 分支. 对于层状结构, ZA 分支的频率依赖于波矢, 二次声子分支在许多非应变二维材料中普遍存在, 是 ZA 支靠近 Γ 点时非线性离散的可能原因^[37].

通常来说, 具有褶皱结构的二维材料打破了平面外的对称性, 增加了非谐声子的散射, 进而降低晶格热导^[38]. 温度为 300 K 时, PdTe₂ 和 PtTe₂ 总声子散射率随频率的变化如图 5 所示. 当声子频率

较低时, ZA, TA 和 LA 声学分支的声子散射率随声子频率的增大而增大, ZA 分支的声子色散率最小. 高频部分的光学分支散射范围较大, 3 个声学支声子散射率远远小于光学支的声子散射率. PtTe₂ 的声子散射率比 PdTe₂ 的更大, 更离散, 导致了 PtTe₂ 的声子寿命比 PdTe₂ 更短, 进而可能导致 PtTe₂ 的晶格热导相对较小.

热导率是影响材料热电性能的重要因素, 热电性能表现优异的材料通常具有较低的热导率. 通过求解玻尔兹曼输运方程可以得到 PdTe₂ 和 PtTe₂ 材料的热导率^[28]. 材料的晶格热导率随温度的变化率如图 6 (a) 所示. 随着温度的升高, 声子的平均自由程会大幅减小, 晶格热导率随温度的升高而降低, 同时表现出 x, y 方向各向异性. 在 300 K 时, PdTe₂ 在 x, y 方向晶格热导率分别为 3.95 和 2.70 W/(m·K). PtTe₂ 单层在 x, y 方向晶格热导率分别为 3.27 和 1.04 W/(m·K), PtTe₂ 的

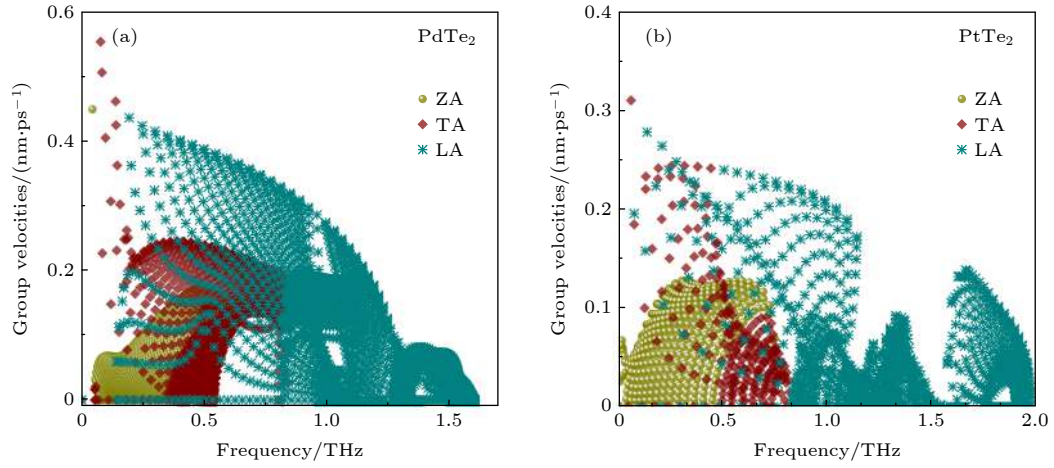


图 4 单层 PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 群速度的三支声学分支 (LA, TA 和 ZA) 随频率的变化

Fig. 4. Variation of group velocity of three acoustic branches (ZA, TA, LA) with the frequency of PdTe₂ (a) and PtTe₂ (b) monolayers.

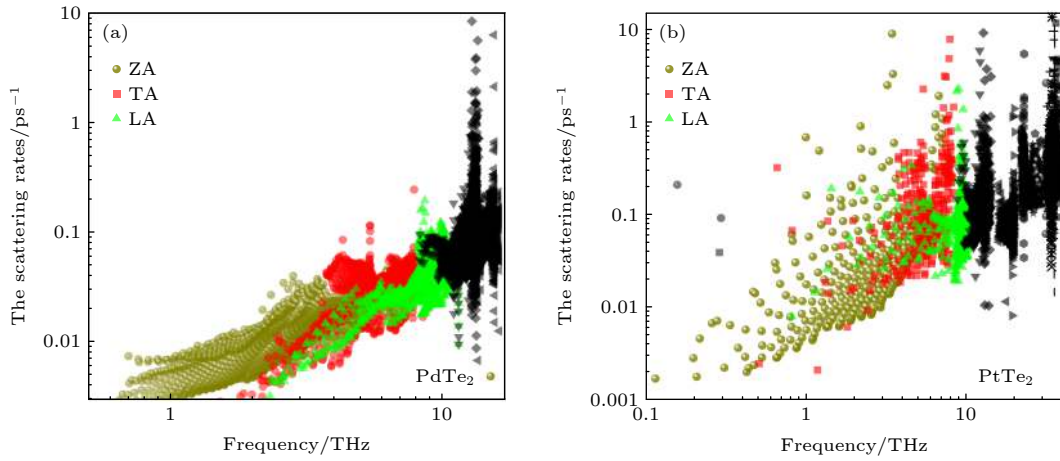


图 5 室温下 PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 单层的声子色散率随频率的变化关系, LA, TA 和 ZA 为三支声学分支

Fig. 5. Phonon scattering rates of PdTe₂ (a) and PtTe₂ (b) monolayers at room temperature, where ZA, TA and LA are acoustic branches.

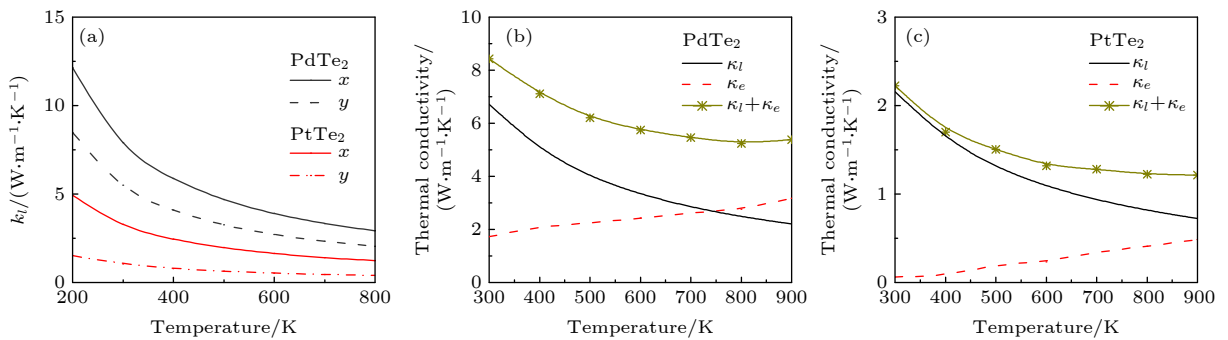


图 6 (a) PdTe₂ 和 PtTe₂ 层状材料的晶格热导率沿 x , y 方向随温度的变化率; PdTe₂ (b) 和 PtTe₂ (c) 晶格热导率, 电子热导率及总热导率随温度变化的关系

Fig. 6. (a) Calculated lattice thermal conductivity of monolayer PdTe₂ and PtTe₂ along the x (dark dashed line) and the y (red dashed line) directions and from 200 K to 800 K with the interval of 100 K; thermal conductivity of PdTe₂ (b) and PtTe₂ (c) at different temperatures, where k_e is electron thermal conductivity, k_l is lattice thermal conductivity, and $k_e + k_l$ is total thermal conductivity.

晶格热导率低于 PdTe₂. 由 Wiedemann-Franz 定律可以得到电子热导率. 我们对比了 PdTe₂ 和 PtTe₂ 晶格热导率及电子热导率, 展示了总热导率随温度变化的情况, 如图 6 (b), (c) 所示. 随着温度升高, 自由电子运动加快, 热电子扩散迅速, 电子热导率升高. 电子热导率随温度升高而增大, 与晶格热导率随温度的变化关系呈相反的趋势. 计算出来的总热导率情况表明, 低温时, 晶格热导率对总热导率的贡献占据主导地位. PdTe₂ 和 PtTe₂ 在 300 K 的总热导率分别为 4.22 和 2.2 W/(m·K). 对比发现, PtTe₂ 具有更低的热导率, 可能具有比 PdTe₂ 更优异的热电性能.

在热电材料中, 载流子和声子之间的散射被认为是主要的散射机制, 其弛豫时间依赖于散射机制. 采用形变势理论计算得到的有效弹性模量 C_{2D} 、输送方向有效质量 m^* 、形变势常量 E_1 、弛豫时间 τ 及载流子迁移率 μ , 如表 2 所示. p 型掺杂时, PdTe₂ 在 x, y 方向的形变势常量 E_1 分别为 3.6, 3.2 eV; n 型掺杂时分别为 5.5, 4.6 eV. 跟已有结果 (p 型) 3.972, 2.631 eV (n 型) 5.286, 4.081 eV 吻合 [35]. 结果显示, XTe₂ ($X = \text{Pd, Pt}$) 的弛豫时间具有较强的各向异性, 并且 p 型掺杂时的弛豫时间高于 n 型掺杂时, 这很可能导致两种掺杂方式的热电性能有所差异. 载流子迁移率的结果也可以说明这个情况, 空穴迁移率比电子迁移率更大, 更可观. 因此材料 p 型掺杂时的热电性能可能更为优异.

通过求解电子玻尔兹曼输运方程 [27], 我们计算了 XTe₂ ($X = \text{Pd, Pt}$) 的电输运参数, 如: 电导率与弛豫时间的比值 (σ/τ), Seebeck 系数 (S) 等. 电导率与弛豫时间的比值随载流子浓度及时间的变化如图 7 所示. σ/τ 的值随载流子浓度的增大而增大, 也随温度的升高而增大, 温度变化对 σ/τ 变化率的贡献远小于载流子浓度的贡献. 对于 PdTe₂

单层, p 型掺杂时, 各向异性对 σ/τ 的影响不明显; n 型掺杂时, σ/τ 沿 x 方向上的值远大于 y 方向的值. 对于 PtTe₂ 单层, p 型掺杂时, 各向异性对 σ/τ 的影响同样不明显; n 型掺杂时, σ/τ 沿 y 方向上的值大于 x 方向的值.

不同温度下塞贝克系数 S 随载流子浓度变化的关系如图 8 所示, S 随载流子浓度的增加而减小, 随温度的增加而增大. 温度变化对 S 的影响较小. 从表 1 结果中可以看出, 不同方向的有效质量相差较大, 但不同传输方向的塞贝克系数却相差较小, 说明 XTe₂ ($X = \text{Pd, Pt}$) 在电子输运性质上表现较弱的各向异性. 当温度为 300 K 时, p 和 n 型掺杂的 PdTe₂ 单层 S 值最大值分别可以达到 694, 728 $\mu\text{V/K}$; p 和 n 型掺杂的 PtTe₂ 单层 S 值最大值可以达到 706, 681 $\mu\text{V/K}$. 塞贝克系数和电导率对材料转换效率有极大的影响.

热电材料的转换效率由 ZT 值来定量描述, 可以根据计算公式

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_e + k_l} \quad (3)$$

得到, 其中 S 代表塞贝克系数, σ 代表电导率, T 为温度, k_e 为电子热导率, k_l 为晶格热导率. ZT 值是一个无量纲参数, 具有大 ZT 值的材料是高效的 TE 材料. PdTe₂ 和 PtTe₂ 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向的 ZT 值随载流子浓度的变化如图 9 所示. ZT 值随载流子浓度的增大而增大, 达到一个峰值后开始随浓度增大而减小. p 型掺杂时, PdTe₂ 和 PtTe₂ 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向的 ZT 值随载流子浓度的变化如图 9 (a), (b) 所示. 当温度为 300 K 时, PdTe₂ 单层在 x, y 方向的 ZT 峰值分别为 0.83, 0.72, 此时载流子浓度分别为 $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $1.47 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, PtTe₂ 单层的 ZT 峰值分别为 2.75, 0.92, 此时载流子浓

表 2 温度为 300 K 时, PdTe₂ 和 PtTe₂ 的有效弹性模量 C_{2D} 、形变势常量 E_1 、有效质量 m^* 、载流子迁移率 μ 及弛豫时间 τ
Table 2. Calculated elastic modulus C_{2D} , DP constant E_1 , effective mass (m^*), carrier mobility (μ), and relaxation time (τ) at 300 K of PdTe₂ and PtTe₂ monolayers.

PdTe ₂	x		y		PtTe ₂	x		y	
	p	n	p	n		p	n	p	n
$C_{2D}/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2})$	4.86		3.90		4.75		5.84		
E_1/eV	3.6	5.5	3.2	4.6	2.65	3.83	3.9	6.4	
m^*/m_e	0.88	0.58	0.88	0.58	0.44	0.33	0.46	0.29	
$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	162	157	168	183	1150	1071	630	546	
$\tau/(10^{-14} \text{ s})$	8.2	5.3	8.5	6.1	28.9	20.3	16.6	8.9	

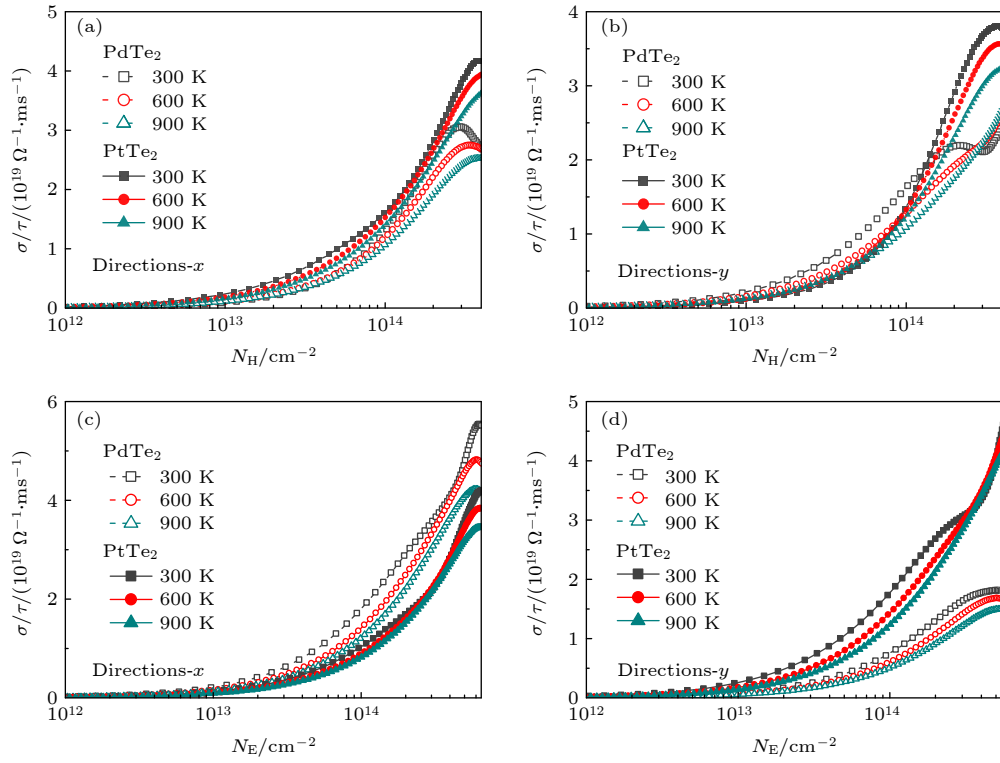


图 7 p 型掺杂时, PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向 σ/τ 随载流子浓度的变化. n 型掺杂时, PdTe₂ (c) 和 PtTe₂ (d) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向 σ/τ 随载流子浓度的变化

Fig. 7. Calculated electrical conductivity of p-type (a), (b) and n-type (c), (d) monolayer PdTe₂ and PtTe₂ along the x and the y directions from 300 K to 900 K with the interval of 300 K.

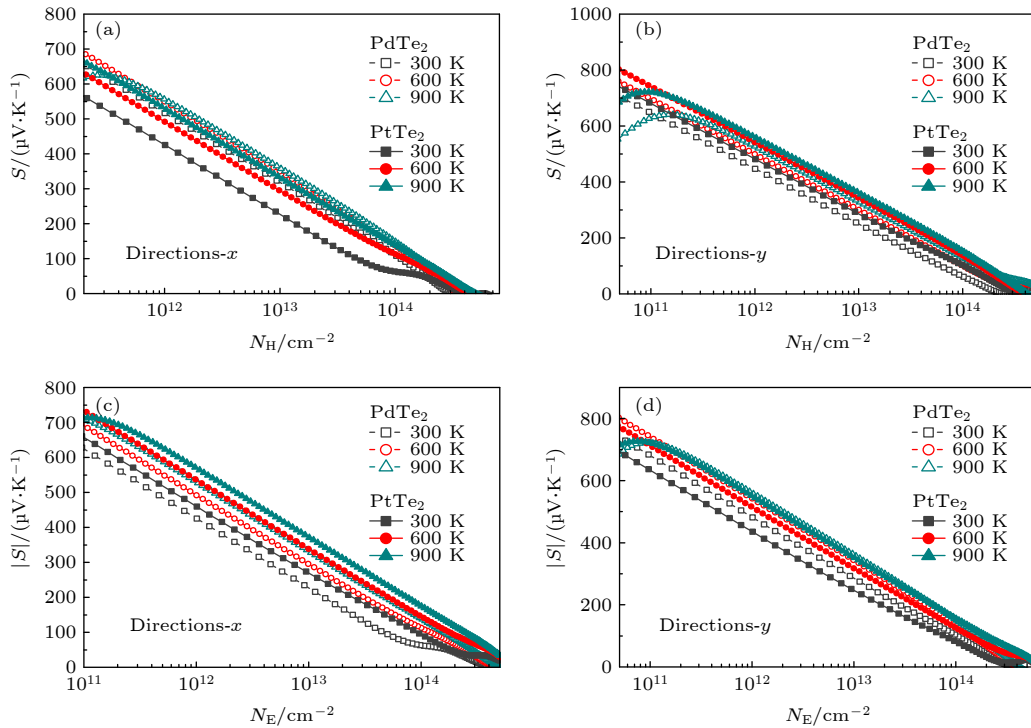


图 8 p 型掺杂时, PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向的塞贝克系数 S 随载流子浓度的变化. n 型掺杂时, PdTe₂ (c) 和 PtTe₂ (d) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向的塞贝克系数 S 随载流子浓度的变化

Fig. 8. Calculated Seebeck coefficient S of p-type (a), (b) and n-type (c), (d) monolayer PdTe₂ and PtTe₂ along the x and the y directions from 300 to 900 K with the interval of 300 K.

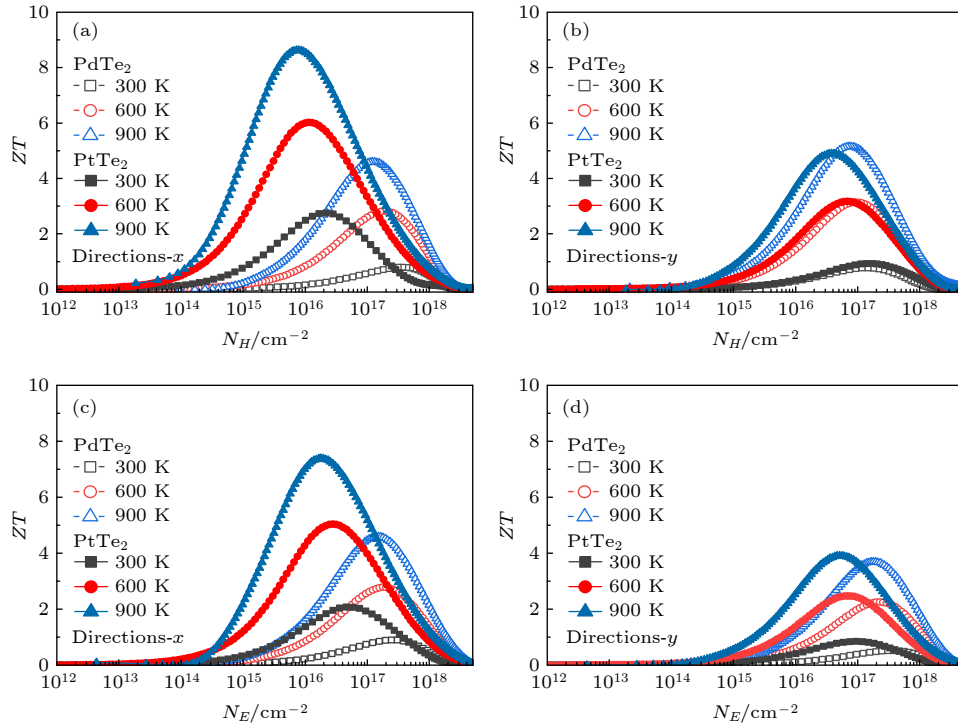


图 9 p 型掺杂时 PdTe₂ (a) 和 PtTe₂ (b) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向 ZT 值随载流子浓度的变化. n 型掺杂时 PdTe₂ (c) 和 PtTe₂ (d) 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向 ZT 值随载流子浓度的变化

Fig. 9. Calculated ZT values of p-type (a), (b) and n-type (c), (d) monolayer PdTe₂ and PtTe₂ along the x and the y directions from 300 K to 900 K with the interval of 300 K.

度分别为 $2.18 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $1.71 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. n 型掺杂时, PdTe₂ 和 PtTe₂ 两种材料在不同温度下沿 x, y 两个方向的 ZT 值随载流子浓度的变化如图 9 (c),(d) 所示. 当温度为 300 K 时, PdTe₂ 单层在 x, y 方向的 ZT 峰值分别为 0.87, 0.57, 此时载流子浓度均为 $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, PtTe₂ 单层在 x, y 方向的 ZT 峰值分别为 2.07, 0.85, 此时载流子浓度分别为 $4.64 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. 从结果来看, PtTe₂ 是比 PdTe₂ 更优异的热电材料. 从 ZT 值的结果来看, 两种材料 p 型掺杂时的热电性能优于 n 型掺杂, 这点也可以从电子能带结构图 (图 3) 中可以看出, 两种材料的价带顶部的能带相比导带底部的能带来说更为陡峭.

4 结 论

基于密度泛函理论, 得到了 PdTe₂ 和 PtTe₂ 两种层状材料稳定的晶格参数信息, PdTe₂ 和 PtTe₂ 单层属于间接带隙半导体材料. 通过求解玻尔兹曼输运方程得到了二维材料 XTe₂ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) 的热电性质. 相比常规热电材料, 层状材料表现出优异的热电性能, 具有较强的实用性能. 具体

结论如下.

从热输运性能方面来说. 声学支振动对晶格热导率产生主要影响. 元素 Pt 的原子质量比 Pd 大, 抑制了声学支频率; PtTe₂ 的色散率比 PdTe₂ 更大, 更离散, PtTe₂ 单层的声子寿命比 PdTe₂ 更短. 这两个原因使得 PtTe₂ 具有更低的晶格热导率. PdTe₂ 和 PtTe₂ 单层的晶格热导率随温度的升高而降低, 且表现出 x, y 方向的两向异性. 电子热导率随温度升高而增大, 与晶格热导率随温度的变化关系呈相反的变化趋势, 这是由于温度升高后, 自由电子运动加快, 热电子扩散变得迅速. 从结果来看, 低温时, 晶格热导率对总热导率做主要贡献, PtTe₂ 的总热导率也低于 PdTe₂, PtTe₂ 具有更为优异的热电性能.

从电输运性能方面来说. 两种材料的电导率与弛豫时间的比值 σ/τ 、塞贝克系数 S 等具有各向异性. 较高的载流子迁移率、电导率及塞贝克系数值, 展示出材料较优异的热电性能. 材料 p 型掺杂的热电性能优于 n 型掺杂. 对比 PdTe₂ 和 PtTe₂ 单层的 ZT 值, 发现 PtTe₂ 的 ZT 值更高, 当温度为 300 K 时, PtTe₂ 的 ZT 峰值可以达到 2.75. 因此

PtTe₂ 是比 PdTe₂ 更优异的热电材料, 热电转换效率非常可观.

参考文献

- [1] Jaziri N, Boughamoura A, Müller J, Mezghani B, Tounsi F, Ismail M 2019 *Energy Rep.* **6** 7
- [2] Zhu T, Liu Y, Fu C, Heremans J P, Snyder J G, Zhao X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [3] Zhou W W, Zhu J X, Li D, Hng H H, Boey F Y C, Ma J, Zhang H, Yan Q Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 3196
- [4] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S, Sun H, Tan G J, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 7496
- [5] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [6] Balandin A, Wang K L 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6149
- [7] Zhou Y, Zhao L D 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702676
- [8] Lan Y S, Chen X R, Hu C E, Cheng Y, Chen Q F 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11134
- [9] Ghosh K, Singiseti U 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 135711
- [10] Jin Z L, Liao Q W, Fang H S, Liu Z C, Liu W, Ding Z D, Luo T F, Yang N 2015 *Sci Rep* **5** 18342
- [11] Kumar S, Schwingenschlogl U 2015 *Chem. Mat.* **27** 1278
- [12] Roldán R, Silva-Guillén J A, López-Sancho M P, Guinea F, Cappelluti E, Ordejón P 2014 *Ann. Phys.* **526** 347
- [13] Chow W L, Yu P, Liu F C, Hong J H, Wang X L, Zeng Q S, Hsu C H, Zhu C, Zhou J D, Wang X W, Xia J, Yan J X, Chen Yu, Wu D, Yu T, Shen Z X, Lin H, Jin C H, Tay B K, Liu Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602969
- [14] Zhang H, Luo J, Zhu H T, Liu Q L, Liang J K, Rao G H 2005 *Acta Phys. Sin.* **8** 313 (in Chinese) [张贺, 骆军, 朱航天, 刘泉林, 梁敬魁, 饶光辉 2005 物理学报 **8** 313]
- [15] Ahmad S 2017 *Mater. Chem. Phys.* **198** 162
- [16] Qin D, Yan P, Ding G Q, Ge X J, Song H Y, Gao G 2018 *Sci Rep* **8** 1
- [17] Lan Y S, Lu Q, Hu C E, Chen X R, Chen Q F 2018 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **125** 33
- [18] Su T Y, Medina H, Chen Y Z, Wang S W, Lee S S, Shih Y C, Chen C W, Kuo H C, Chuang F C, Chueh Y L 2018 *Small* **14** 1800032
- [19] Wang M J, Ko T J, Shawkat M S, Han S S, Okogbue E, Chung H S, Bae T S, Sattar S, Gil J, Noh C, Oh K H, Jung Y J, Larsson J A, Jung Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 10839
- [20] Sun G, Kürti J, Rajczy P, Kertesz M, Hafner J, Kresse G 2003 *J. Mol. Struct.* **624** 37
- [21] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Soular C, Rocquefelte X, Petit P E, Evain M, Jobic S, Itié J P, Munson P, Koo H J, Whangbo M H 2004 *Inorg. Chem.* **43** 1943
- [26] Oyedele A D, Yang S, Liang L, Puzos A, Wang K, Zhang J, Yu P, Pudasaini P R, Ghosh A W, Liu Z, Rouleau C M, Sumpter B G, Chisholm M F, Zhou W, Rack P D, Geohagan D B, Xiao K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1490
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Georg K H M, David J S 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [29] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [30] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [31] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [32] Xi J, Long M, Tang L, Wang D, Shuai Z 2012 *Nanoscale* **4** 4348
- [33] Huang S, Liu H J, Fan D D, Jiang P H, Liang J H, Cao G H, Shi J 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 4217
- [34] Guo H H, Yang T, Tao P, Zhang Z D. 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017201
- [35] Marfoua B, Hong J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 38819
- [36] Wu P. 2019 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **631** 042010
- [37] Carrete J, Li W, Lindsay L, Broido D A, Gallego L J, Mingo N 2016 *Mater. Res. Lett.* **4** 204
- [38] Peng B, Zhang D, Zhang H, Shao H, Ni G, Zhu Y, Zhu H 2017 *Nanoscale* **9** 7397

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) via first-principles calculations*

Wang Yan¹⁾ Chen Nan-Di¹⁾ Yang Chen¹⁾ Zeng Zhao-Yi¹⁾
 Hu Cui-E^{1)†} Chen Xiang-Rong²⁾

1) (*Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

2) (*College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

(Received 18 November 2020; revised manuscript received 13 January 2021)

Abstract

Developing efficient thermoelectric materials has never lost the attraction due to their promising performances in the energy conversion. The different mechanisms of phonon scattering lead to the various outstanding performances of layered materials in thermoelectric properties. So we investigate the structure, electronic and thermoelectric transport properties of Penta- $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) layers based on the density functional theory and Boltzmann transport theory. Those monolayers have a beautiful penta-graphene-like buckled structure with a space group of $P2_1/c$ (No.14). The values of optimized lattice constant a (b) are 6.437 Å (6.145 Å) and 6.423 Å (6.12 Å) for PdTe_2 and PtTe_2 monolayers, respectively. In order to assess the stability, we calculate the phonon dispersion along the high symmetry lines in the Brillouin zone. The second-order harmonic and third-order anharmonic interatomic force constants (IFCs) are calculated by using $5 \times 5 \times 1$ supercell and $4 \times 4 \times 1$ supercell based on the relaxed unit cell. All these results indicate that those monolayers are thermodynamically stable. Energy band structure is essential in obtaining reliable transport properties. So we calculate the band structures of penta- $X\text{Te}_2$. Both PdTe_2 and PtTe_2 are semiconductors with indirect band gaps of 1.24 eV and 1.38 eV, respectively, which are in good agreement with previous experimental and theoretical results.

The lattice thermal conductivity of $X\text{Te}_2$ decreases with temperature increasing, but the electronic thermal conductivity varies with temperature in the opposite way exactly. It is found that the thermal conductivity comes from the contribution of the lattice thermal conductivity at low temperature. The room-temperature total thermal conductivities in the x (y) direction of the PdTe_2 and PtTe_2 monolayers are 3.95 W/(m·K) (2.7 W/(m·K)) and 3.27 W/(m·K)(1.04 W/(m·K)), respectively. The contribution of low thermal conductivity indicates that the thermoelectric properties of PtTe_2 monolayer may be better than those of PdTe_2 monolayer.

The relaxation time (τ) and carrier mobility (μ) are obtained based on the Bardeen-Shockley deformation potential (DP) theory in two-dimensional materials. Remarkably, they have the higher hole mobility than the electron mobility. The anisotropic electronic transport properties of $X\text{Te}_2$ are obtained by solving Boltzmann transport equation. The electrical conductivity over relaxation time (σ/τ) and Seebeck coefficient (S) contribute to the figure of merit ZT . High Seebeck coefficient (S) with the value larger than 400 $\mu\text{V}/\text{K}$ can be found in both p-type and n-type cases, suggesting that the TE performance of $X\text{Te}_2$ may be considerable. The room-temperature largest ZT values of penta- $X\text{Te}_2$ ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) at p-type are 0.83 and 2.75 respectively. The monolayer PtTe_2 is a potential thermoelectric material.

Keywords: first-principles theory, transport properties, thermoelectric effects, electric and thermal conductivity

PACS: 63.20.dk, 74.25.F–, 74.25.fg, 74.25.fc

DOI: 10.7498/aps.70.20201939

* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant Nos. cstc2019jcyj-msxmX0501, cstc2020jcyj-msxmX0616) and the Science and Technology Research Project of Chongqing Education Committee, China (Grant Nos. KJ1703044, KJ1703062, KJ1600520).

† Corresponding author. E-mail: cuiehu@126.com