

并苯分子结的热电性质*

谢忠祥^{1)†} 喻霞¹⁾ 贾聘真¹⁾ 陈学坤²⁾ 邓元祥¹⁾ 张勇¹⁾ 周五星^{3)‡}

1) (湖南工学院理学院, 衡阳 421002)

2) (南华大学数理学院, 衡阳 421001)

3) (湖南科技大学材料科学与工程学院, 湘潭 411201)

(2023 年 3 月 9 日收到; 2023 年 4 月 3 日收到修改稿)

通过运用非平衡格林函数方法, 研究了基于并苯连接石墨烯纳米带的分子结的热电性质. 主要考虑了并苯分子长度、并苯分子与石墨烯纳米带电极的接触位置对并苯分子结热电参量的影响. 结果发现并苯分子结最大热电优值 (ZT_{\max}) 对应的热导中声子贡献往往占据主导地位. 当并苯分子的长度增加, 声子热导单调减少, 最终变得与并苯分子长度几乎无关. 当并苯分子与石墨烯纳米带左(右)电极的中(上)部接触时, 对应的 ZT_{\max} 是最高的, 然而当并苯分子与石墨烯纳米带左(右)电极的中(中)部接触时, 对应的 ZT_{\max} 是最低的. 当温度增加时, ZT_{\max} 有单调增加的趋势, 无关于接触位置. 随着并苯分子长度的增加, ZT_{\max} 对应化学势的位置越靠近本征费米能级. 以上发现能对未来设计基于并苯分子结的热电器件提供有价值的参考.

关键词: 热输运, 电输运, 热电性质, 并苯分子结**PACS:** 44.10+i, 73.63.-b, 73.50.Lw**DOI:** 10.7498/aps.72.20230354

1 引言

随着全球能源危机和环境污染问题的日益严重, 热电材料越来越引起了人们的广泛关注^[1–12]. 基于 Seebeck 效应, 热电材料可把工业的废热直接转换成电能; 反之基于 Peltier 效应, 它可以实现热电制冷. 然而, 热电材料能否真正应用的关键取决于其热电转换性能. 热电材料的转换性能通常由无量纲的热电优值 ZT 来表示^[13–15]: $ZT = GS^2T/(\sigma_e + \sigma_p)$, 其中 G 是电导, S 是 Seebeck 系数, T 是绝对温度, $\sigma_{e(p)}$ 是电子(声子)热导. ZT 值越大意味着该材料的热电转换性能越好. 因此, 优异的热电材料应同时具备尽可能高的 S 和 G 、尽可能低的 σ_e 和 σ_p . 然而, ZT 定义中的各热电参量均以载流子浓

度和温度为变量, 相互耦合并互为牵制, 难以对它们进行协同优化^[16]. 近些年来, 低维纳米材料的蓬勃发展为热电输运研究注入了新的活力^[17,18]. 研究人员发现相比于传统体材料, 低维纳米材料的量子尺寸将会使费米面附近的 Seebeck 系数增加很多^[19], 而同时声子界面散射增加以及量子限制效应将导致热导率减少^[20], 从而提升热电性能. 受此启发, 纳米线^[21–23]、纳米管^[24–27]、纳米带^[28–31]等体系中的热电性质陆续被报道. 另外, 纳米复合材料也被预测是提高热电性能的有效途径^[32–34].

在纳米热电研究领域, 石墨烯凭借迷人的物理性质已受到许多研究人员的青睐. 据报道, 石墨烯纳米带由于特殊的电子结构, 其 Seebeck 系数高达 4 mV/K^[14], 预示它在热电方面有着潜在的应用价值. 科学家们开展了一些富有成效的工作来提

* 国家自然科学基金(批准号: 12074115, 11874145, 11904161)和湖南省自然科学基金(批准号: 2021JJ30202, 2021JJ30203, 2022JJ30222)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiezhu@163.com

‡ 通信作者. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn

高石墨烯纳米结构的热电性能. Huang 等^[35]和 Liang 等^[36]从理论上研究了扭结石墨烯纳米带中的热电性质, 预测其 ZT 值比完美笔直的石墨烯纳米带高出许多. 运用第一性原理密度泛函理论, 弹性应变、结构位错对扭结石墨烯纳米带中热电性质的影响也被 Liang 和 Meunier^[37] 随后预测. Sevincli 和 Cuniberti^[38] 发现边缘无序能大幅度提高锯齿型石墨烯纳米带中的热电性能, 对应的 ZT 值甚至可超过 3. 运用非平衡格林函数方法, Mazzamuto 等^[39] 发现得益于电子的共振隧穿, 扶手椅型/锯齿型交替混合的石墨烯纳米带中 ZT 值在室温时可提高到 1. Karamitaheri 等^[40] 基于紧束缚模型发现了引入拓扑线缺陷后锯齿型石墨烯纳米带中的 ZT 值能被大幅度提高. 缺陷浓度^[41]、表面粗糙^[42]、异质结^[43] 等因素对石墨烯纳米结构中热电性质的影响也陆续被报道. Xu 等^[44] 综述了近年来关于石墨烯热输运和热电性质的研究, 重点介绍了这方面的实验进展. 另外, 其他类石墨烯二维材料 (硅烯、过渡金属硫化物、磷烯等) 也逐渐成为纳米热电领域的研究热点^[45]. Hippalgaonkar 等^[46] 报道了室温时 MoS_2 的功率因子高达 $8.5 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. 基于第一性原理, Zhu 等^[47] 预测新二维 IV-VI 化合物在有限温度范围内展现出较好的热电性能. Zhang 等^[48] 综述了近来二维过渡金属硫化物热电性质的研究进展, 讨论了化学修饰、缺陷、应变、异质结等因素对其热电性质的影响. Zhang 等^[49] 在评论文章中, 专门总结了关于应变调控石墨烯等二维材料热电性质的研究进展.

近来, 有机分子结的热电性质在实验和理论上越来越引起了人们的关注^[50–52]. 现有研究表明有机分子结由于其极小的尺寸, 量子效应非常显著, 纳米尺度下的输运特征几乎都可以被实现, 为协同优化电子输运和声子输运提供了可能^[50]. Reddy 等^[53] 在实验上测量了 Au-BDT-Au 分子结的 Seebeck 系数, 发现其大小依赖于 HOMO/LUMO 离费米能级的距离, 并且预测 Au-BDT-Au 分子结是一种有前途的热电转换系统. Miao 等^[54] 在实验上研究了量子干涉对 Au-OPE3-Au 分子结热电性质的影响, 发现量子干涉效应可以提升该分子结的热电性质. Famili 等^[55] 从理论上研究了噻吩和 EDOT 分子结热电性质与长度的依赖关系, 发现室温时其 ZT 高达 2.4. Bürkle 等^[56] 基于第一性原理研究了 Au 电极连接二聚对二甲苯分子结的热电性质, 发

现通过基团替代能调节热电性质. 此外, 电极与分子的耦合强度^[57]、法诺共振效应^[58]、量子干涉效应^[59] 等对有机分子结中电子/声子输运的影响也被陆续报道过. 尽管在上述研究中, Au 常常被用作电极, 但是室温下纳米级的 Au 电极并不稳定^[60]. 近来, 以石墨烯为代表的碳基二维材料经剪切后被期望用作有机分子的电极. 例如: 石墨烯纳米带电极连接有机分子形成的器件展现多种新颖的输运特性, 如负微分电阻、自旋过滤、自旋整流、巨磁阻等效应^[60–63]. Cao 等^[64] 研究了石墨烯纳米带电极连接非那烯分子的热电性质, 发现改变两者的接触方式, 可以很大程度上调节其热电性质. Wu 等^[65] 研究了碳链-石墨烯结中的热电性质, 发现碳链-石墨烯弱耦合接触结构中 ZT 只有 0.4, 然而其强耦合接触结构中 ZT 可以接近 4.

在众多有机分子中, 并苯分子引起了研究者的兴趣. Wang 等^[66] 基于分子动力学发现并五苯晶体的热导率存在各向异性. Lederer 等^[67] 发展机器学习方法研究了并五苯的电子输运性质. Harada 等^[68] 在实验上测量了并五苯薄膜的热电性质, 认为碘掺杂下的并五苯薄膜是有前途的有机热电材料之一. 2021 年, Zhao 等^[69] 研究了 PbI_2 /并五苯/ PbI_2 “三明治”结构的热电性质, 发现增加空穴密度可导致热电性能的改善, 最大的功率系数可达 $33.75 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. 然而, 基于并苯连接石墨烯纳米带的分子结的热电性质还没有被系统地报道过. 本文运用非平衡格林函数方法, 研究了并苯分子结的热电性质, 考虑的并苯分子包括蒽、并五苯、并七苯等. 近来的实验证实这些并苯分子可以从前体分子通过表面化学反应获得^[70]. 结果发现并苯分子结的热电性质非常依赖于并苯分子长度以及并苯分子与石墨烯纳米带电极的接触位置. 当并苯分子的长度增加, 声子热导单调减少, 最终变得与并苯分子长度几乎无关. 对于这里考虑的并苯分子, 当并苯分子与石墨烯纳米带左 (右) 电极的中 (上) 部接触时, 对应的 ZT_{max} 是最高的, 然而当并苯分子与石墨烯纳米带左 (右) 电极的中 (中) 部接触时, 对应的 ZT_{max} 是最低的. 当温度增加时, ZT_{max} 有单调增加的趋势. 随着并苯分子长度的增加, ZT_{max} 对应化学势的位置越靠近本征费米能级.

2 模型与方法

图 1 表示并苯连接石墨烯纳米带形成分子结

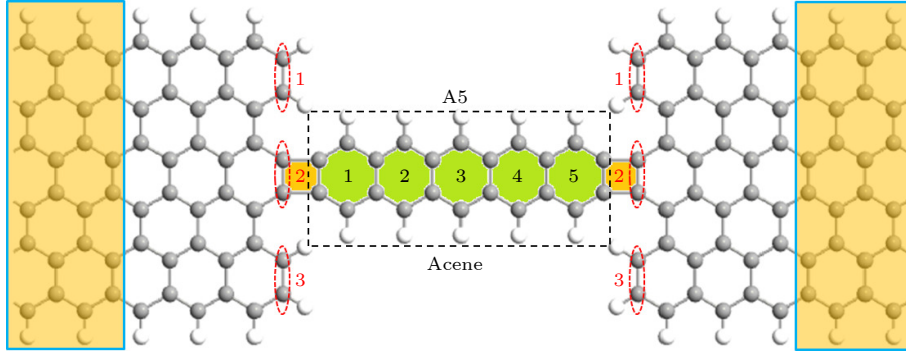


图 1 并苯连接石墨烯纳米带形成分子结的几何结构示意图. 并苯分子与石墨烯纳米带电极间的接触位置用整数 1, 2, 3 表示. 为了方便描述, 统一用 $AN(mn)$ 来表示几何结构, 其中, “ N ” 代表并苯分子长度 (也就是苯环的数目), “ m, n ” 分别表示左电极、右电极与中间并苯分子的接触位置. 例如: 本图可以用 $A5(22)$ 表示

Fig. 1. Schematic geometric structure of the molecule junction formed by the acene linked with graphene nanoribbons. The contact positions between the acene molecule and graphene nanoribbon electrodes are denoted by the integers 1, 2, and 3. For the sake of description, we uniformly apply “ $AN(mn)$ ” to represent the geometric structures, where “ N ” denotes the length of the acene molecule (namely the number of benzene rings), “ m, n ” denote the contact position between the left, right electrodes and the acene molecule, respectively. For example, this geometric structure is denoted by $A5(22)$.

的几何结构示意图. 通常将结构分为三个区域: 左电极 (热浴)、右电极 (冷浴) 和中心散射区. 左电极、右电极是上下边缘都被氢钝化的锯齿型石墨烯纳米带, 中心散射区是并苯分子. 为了方便描述并苯分子长度以及并苯分子与电极的接触位置, 统一用 $AN(mn)$ 表示器件结构, 其中 “ N ” 代表并苯分子长度 (也就是苯环的数目), “ m, n ” 分别表示左电极、右电极与中间并苯分子的接触位置, 用整数 1, 2, 3 表示. 例如: 图 1 可以用 $A5(22)$ 表示. 值得注意的是由于器件结构的对称性, $AN(11)$ 与 $AN(33)$, $AN(12)$ 与 $AN(21)$, $AN(13)$ 与 $AN(31)$, $AN(23)$ 与 $AN(32)$, 是完全等价的. 因此, 在后续的计算当中, 只呈现了 $AN(31)$, $AN(22)$, $AN(21)$, $AN(11)$ 四者的结果. 本文中器件结构的优化都是基于经典的 Tersoff 势, 并且所有原子的力的收敛标准均小于 0.001 eV/Å. 现有研究已经证实 Tersoff 势是非常适合描述碳基纳米结构, 已常常被用来研究碳基纳米结构的输运性质^[71,72].

对于所考虑器件结构的电子输运, 采用量子计算模拟软件 (ATK) 中基于密度泛函的紧束缚理论 (DFTB). DFTB 已被证实为是模拟石墨烯等二维碳基材料的有效方法^[73]. 另一方面, 对于所考虑器件结构的声子输运, 是基于 Tersoff 势获得的力常数去组建动力学矩阵. 根据非平衡格林函数方法, 通过器件结构的电子/声子输运系数可以表示为

$$T_{e/p} = \text{Trace}(\mathbf{G}^r \mathbf{\Gamma}_L \mathbf{G}^a \mathbf{\Gamma}_R), \quad (1)$$

其中 $\mathbf{G}^{r(a)}$ 表示中心散射区的推迟 (前进) 格林函数,

$\mathbf{\Gamma}_{L(R)}$ 表示中心散射区与左 (右) 电极的耦合关系. 有关非平衡格林函数更多的公式和计算细节, 请参考文献 [16, 74]. 一旦获得电子输运系数, 洛伦兹函数 $L^{(m)}$ 可以表示为

$$L^{(m)} = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} (E - \mu)^m \left[-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right] T_e(E) dE, \quad (2)$$

其中 $f(E, \mu, T)$ 是费米狄拉克分布函数, μ 是化学势, T 是绝对温度, h 是普朗克常数, E 是电子能量. 根据洛伦兹函数 $L^{(m)}$, ZT 公式中的电导, Seebeck 系数和电子热导分别表示如下:

$$G = e^2 L^{(0)}, \quad (3)$$

$$S = \frac{1}{eT} \frac{L^{(1)}}{L^{(0)}}, \quad (4)$$

$$\sigma_e = \frac{1}{T} \left[L^{(2)} - \frac{(L^{(1)})^2}{L^{(0)}} \right]. \quad (5)$$

另一方面, 根据获得的声子输运系数, 声子热导可以表示为

$$\sigma_p = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \hbar \omega \frac{\partial b(\omega, T)}{\partial T} T_p(\omega) d\omega, \quad (6)$$

其中 $b(\omega, T)$ 是玻色-爱因斯坦分布函数, ω 是声子频率.

3 结果与讨论

首先, 探究并苯分子与石墨烯纳米带电极的接

触位置对热电性质的影响. 这里, 考虑的并苯分子为并三苯, 也就是蒽. 图 2 展示了四种不同接触位置的器件结构 (A3(31), A3(22), A3(21), A3(11)) 中声子热导与温度的关系. 相比于完美石墨烯纳米带的声子热导, 并苯连接石墨烯纳米带的分子结的热导少了很多, 比如: 温度 $T = 300$ K 时, A3(31), A3(22), A3(21), A3(11) 的声子热导分别只有 0.342 nW/K, 0.264 nW/K, 0.242 nW/K, 0.336 nW/K. 这是并苯分子与石墨烯纳米带间的界面声子散射导致的. 随着温度增加, 高阶声子模逐渐被激发出来参与导热, 因此所有结构的热导单调增加. 在图 2 呈现的整个温度区间, A3(31) 与 A3(11), A3(22) 与 A3(21) 的声子热导大小比较接近. 当温度 $T < 30$ K 时, A3(31) 与 A3(11) 两者的声子热导小于 A3(22) 与 A3(21) 两者的声子热导, 然而温度 $T > 30$ K 时, 情况刚好相反. 这些行为更清晰地反映在图 2 右下角的插图中.

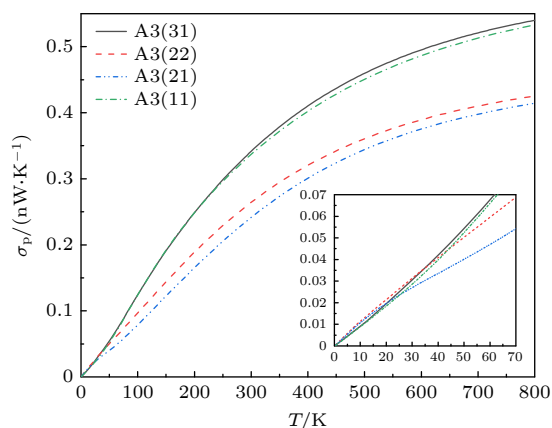


图 2 声子热导 σ_p 与温度 T 的关系. 右下角的插图呈现了低温时声子热导 σ_p 与温度 T 关系的细节行为

Fig. 2. Phononic thermal conductance σ_p versus the temperature T . The bottom-right inset shows the detailed behavior of the phononic thermal conductance σ_p versus the temperature T at low temperatures.

为了解释上述行为, 在图 3 中展现了与图 2 对应的声子输运系数. 所有声子输运系数呈现出无规则的“峰-谷”结构. 这些“峰-谷”结构是并苯分子结不连续界面对声子的散射造成的. 当入射声子能量小于 10 meV 时, A3(22) 与 A3(21) 的输运系数通常要大于 A3(31) 与 A3(11) 的输运系数, 说明低频声子模倾向于在石墨烯纳米带的中间传输, 特别是三支声学模. 然而当入射声子能量大于 10 meV 且小于 80 meV 时, A3(22) 与 A3(21) 的输运系数通常要小于 A3(31) 与 A3(11) 的输运系数. 事实

上, 这些就是图 2 呈现的“温度 $T < 30$ K 时, A3(31) 与 A3(11) 的声子热导小于 A3(22) 与 A3(21) 的声子热导, 然而温度 $T > 30$ K 时, 情况刚好相反”的原因. 值得注意的是, 尽管当入射声子能量在 $[80 \text{ meV}, 125 \text{ meV}]$ 区间内时, A3(21) 的输运系数通常大于 A3(31), A3(11) 和 A3(22), 但是根据 (6) 式, 能量大于 80 meV 的声子对热导的贡献是非常小的, 因此当温度大于 30 K 时, A3(21) 在四者中的声子热导最小 (如图 2 所示).

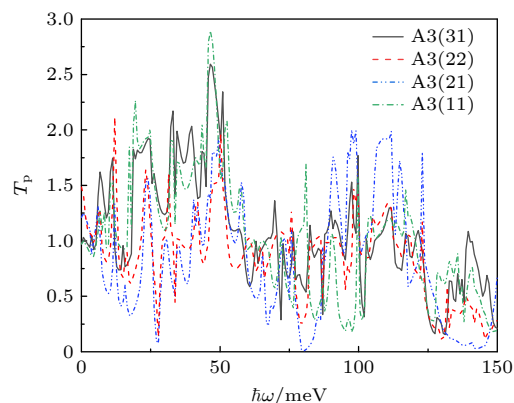


图 3 声子输运系数与入射声子能量的关系

Fig. 3. Phononic transmission coefficient versus the energy of incident phonons.

图 4(a) 呈现了电导与化学势 μ 的关系. 很明显, 本征费米能级 ($\mu = 0$) 附近本应出现的导带已经观察不到, 相反电导被大幅度减少, 甚至零电导在某些结构中出现. 这里的零电导现象不是源于电子结构中带隙的打开, 而是归因于并苯分子结的不连续界面对电子的强烈散射. 对于 A3(22) 和 A3(21), 零电导出现在 $[-0.5 \text{ eV}, 0 \text{ eV}]$ 区间内; 对于 A3(11), 零电导出现在 $[-0.75 \text{ eV}, -0.1 \text{ eV}]$ 和 $[0.5 \text{ eV}, 0.8 \text{ eV}]$ 两个区间内. 然而对于 A3(31), 零电导没有出现, 相反电导在本征费米能级附近出现高达 0.05 mS 的尖峰. 当化学势 μ 位于 $\pm 1 \text{ eV}$ 附近时, A3(31), A3(21) 和 A3(11) 电导也呈现出了类似的尖峰. 这些尖峰是有助于改善热电性质的, 因为根据 Mott 公式 [75], 电导尖峰对应的化学势附近, $|S|$ 通常也会出现峰值. 为了更进一步阐明原因, 在图 5 中展示了电子输运系数和对应的投影局域态密度 (PLDOS). PLDOS 是每个能量相关的电子态密度在 Z 方向的投影, 能定性反映出电子的传输情况. 根据 (2) 式和 (3) 式, 尽管电导是对电子输运系数的加权积分, 但电子输运系数的峰值基

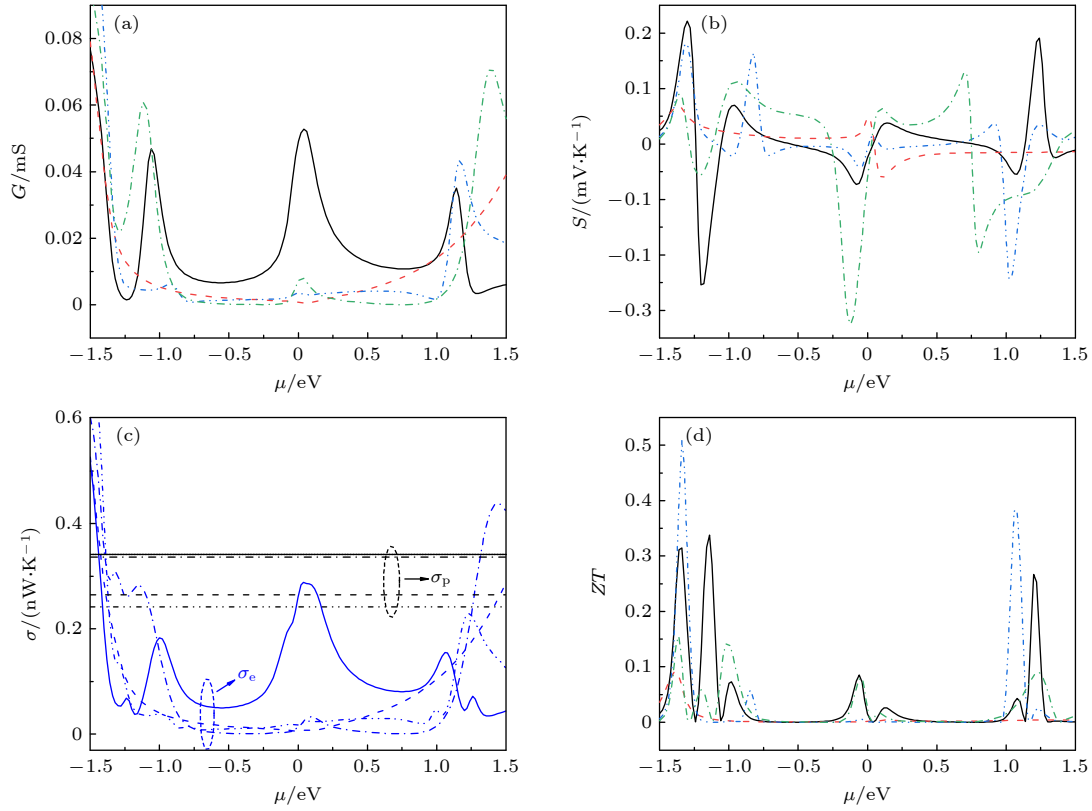


图4 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11) 的 (a) 电导、(b) Seebeck 系数、(c) 热导和 (d) ZT . 实线、划线、双点划线和点划线分别对应着 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11). 图 (c) 中, 四条平整的曲线对应着声子热导

Fig. 4. (a) Electrical conductance, (b) Seebeck coefficient, (c) thermal conductance, and (d) ZT of A3(31), A3(22), A3(21) and A3(11). The solid, dashed, double-dot-dashed, and dot-dashed curves correspond to A3(31), A3(22), A3(21), and A3(11), respectively. In panel (c), four flat curves correspond to the phononic thermal conductance.

本上对应着电导的尖峰. 例如: 对于 A3(31), 电子输运系数在 $E = -1.06, 0.04, 1.16$ eV (见图 5(a1)) 的峰值对应着电导在 $\mu = -1.06, 0.04, 1.14$ eV 的尖峰. 通过分析 PLDOS, 可知电子输运的这些峰值来源于石墨烯纳米带和并苯分子间的共振输运, 表现在此时态密度较均匀地分散在石墨烯纳米带电极和并苯分子上. 相反, 当态密度几乎全局域于石墨烯纳米带电极上, 形成反共振输运时, 电子输运系数就会接近于 0, 比如: A3(22) 和 A3(21) 在 $[-0.6$ eV, 0.6 eV] 区间内.

图 4(b) 展现了 Seebeck 系数与化学势 μ 的关系. 很明显, Seebeck 系数与化学势 μ 的关系展现出无规则的振荡. 当化学势 μ 位于电导峰值或谷值对应的化学势附近时, Seebeck 系数的正负情况发生改变. 类似的结果也在双弯曲纳米线中观察到 [76]. 当化学势 μ 接近电导谷值的下限时, Seebeck 系数出现正的峰值. 例如: 对于 A3(31), 当化学势 μ 位于 -1.3 eV 附近时, Seebeck 系数有高达 0.2 mV/K

的峰值. 相反, 当化学势接近于电导谷值的上限时, Seebeck 系数出现负的谷值. 例如: 对于 A3(31), 当化学势 μ 位于 -1.18 eV 附近时, Seebeck 系数有大约 -0.25 mV/K 的谷值. 在 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11) 四者中, A3(11) 有着最小的谷值 (大约 -0.32 mV/K). Seebeck 系数的正峰值/负谷值往往对应着 ZT 的峰值 (如图 4(d) 所示), 表明热电性能的提升.

图 4(c) 呈现了温度为 300 K 时的电子热导和声子热导. 由于声子热导与化学势无关, 因此声子热导对应的曲线都是平整光滑的直线. 声子热导按照从大到小排列依次为: A3(31), A3(11), A3(22), A3(21), 与图 2 呈现的结果一致. 当化学势 μ 位于 $[-1$ eV, 1 eV] 区间内时, 四者的电子热导通常要远低于对应的声子热导. 然而, 当 $|\mu| > 1.5$ eV 时, 由于石墨烯纳米带电极中更多可利用的电子能带参与导热, 电子热导变得与声子热导相差不是很多, 甚至有时会高于声子热导. 类似于电导, 电子热导

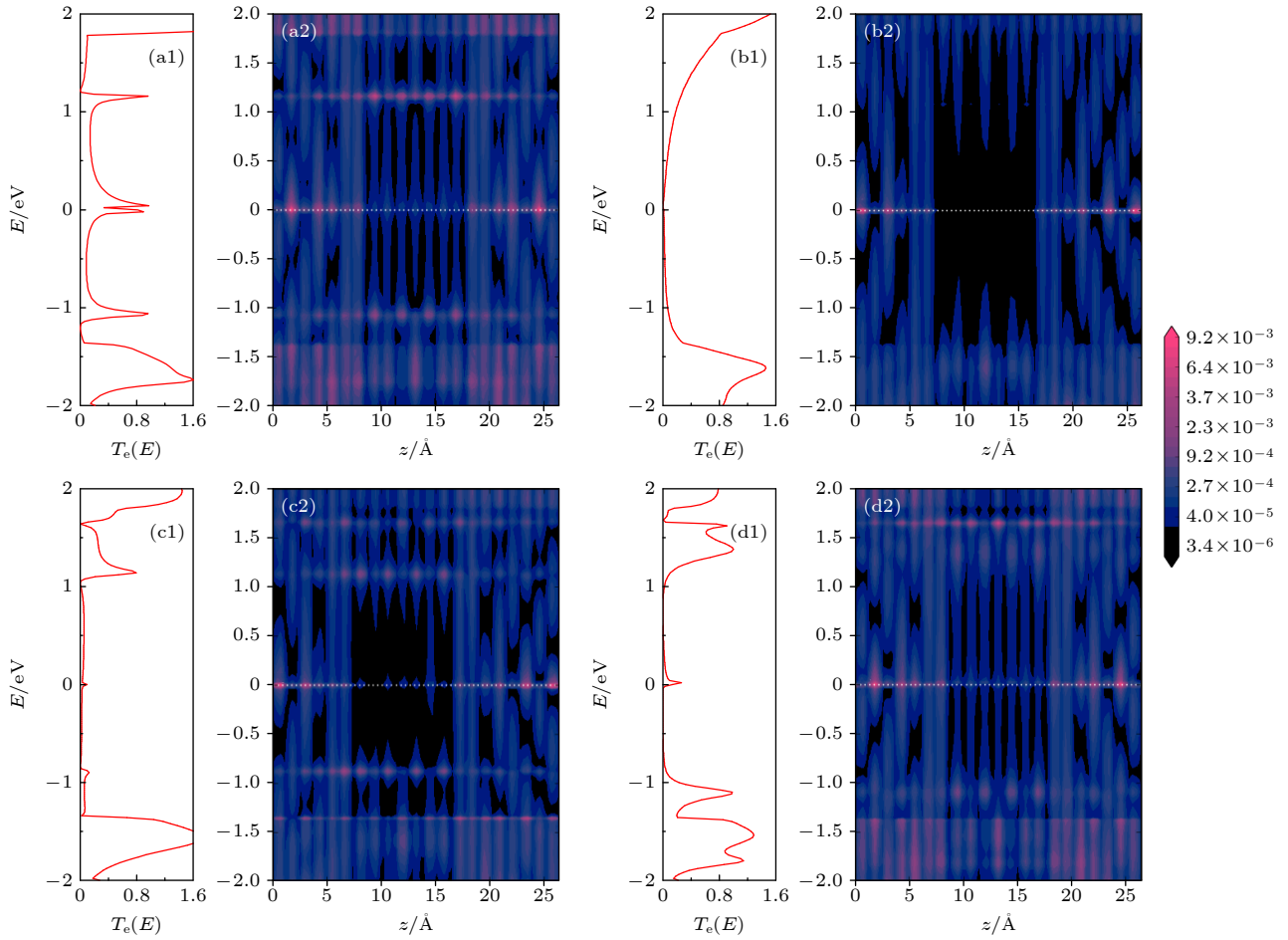


图5 电子输运系数和对应的投影局域态密度. (a1) 和 (a2), (b1) 和 (b2), (c1) 和 (c2), (d1) 和 (d2) 分别对应着 A3(31), A3(22), A3(21), A3(11)

Fig. 5. Electronic transmission coefficient and projected local density of states. (a1) and (a2), (b1) and (b2), (c1) and (c2), (d1) and (d2) correspond to A3(31), A3(22), A3(21), A3(11), respectively.

的峰值也许归因于电子的共振输运. 热电优值 ZT 与化学势 μ 的关系呈现在图 4(d) 中. 很明显, 石墨烯纳米带与并苯的接触位置影响各自的 ZT . ZT 峰值基本上对应着 $|S|$ 峰值的位置. 当化学势 μ 等于特定的值时, 各自的 ZT 都有着最大的峰值 (ZT_{\max}). 例如: 当化学势 $\mu = -1.34$ eV 时, A3(21) 的 ZT_{\max} 高达 0.51. 值得注意的是, 对于 A3(11), 当化学势 $\mu = -0.1$ eV 时, 最大的 $|S|$ 并没有与 ZT_{\max} 对应出现. 这是由于此时的电导过少和声子热导较大. 为了进一步说明, 也呈现了 ZT_{\max} 与温度的关系, 如图 6 所示. 很明显, 对于 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11), 随着温度增加, 其 ZT_{\max} 都有单调增加的趋势. 比较 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11) 四种情况, 可以看到对于不同的温度, A3(21) 的 ZT_{\max} 最高, 表明 A3(21) 在 A3(31), A3(22), A3(21) 和 A3(11) 四者中的热电性能最佳.

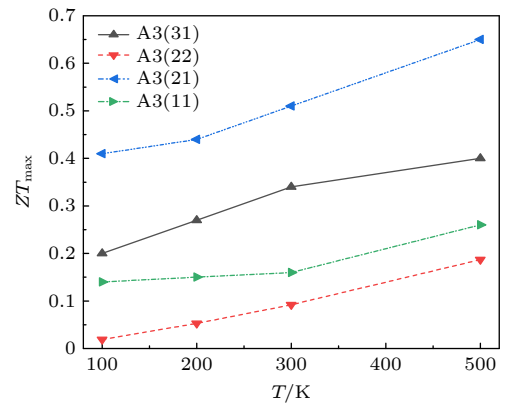


图6 ZT_{\max} 与温度 T 的关系

Fig. 6. ZT_{\max} versus the temperature T .

接下来, 研究了并苯分子长度对热电性质的影响. 这里, 所考虑的并苯分子与石墨烯纳米带的接触位置用“22”表示. 如图 7(a) 所示, 除了并三苯, 其他体系的电导与化学势的关系呈现出准周期的

振荡. 当并苯分子的长度增加, 这种振荡的周期变小. 当化学势 μ 位于本征费米能级附近时, 所有结构的电导都趋向于 0. 类似的结果也在碳链-石墨烯结中观察到 [65]. 不同并苯分子的电子热导和声子热导呈现在图 7(b) 中. 由图 7(b) 可以发现, 电子热导要比声子热导 (图 7(b) 中插图) 少很多. 特别是靠近本征费米能级时, 与声子热导相比, 电子热导几乎可以忽略不计. 这些表明声子传输在热导中占据支配地位. 当并苯分子的长度增加, 声子热导单调减少. 但当并苯分子的长度增加到一定程度时, 声子热导变得与分子长度几乎无关. 类似的结果也在 Au-alkanedithiol-Au 单分子结的热导测量中发现 [77]. 近来, Wu 等 [65] 发现温度低于 100 K 时, 碳链-石墨烯结的声子热导不依赖于碳链长度

变化, 但当温度高于 100 K 时, 声子热导与碳链长度的关系呈现出奇偶振荡.

图 8(a) 所示, 对于不同长度的并苯分子, 所有的 Seebeck 系数曲线关于本征费米能级几乎是反对称的. 随着并苯分子长度的增加, Seebeck 系数与化学势的振荡关系变得更加明显. 这是由于并苯分子长度增加将会导致更为复杂的电子输运系数. 值得注意的是, 对于并三苯分子, 当化学势 $\mu < 0$ 时, Seebeck 系数通常是正的, 然而当化学势 $\mu > 0$ 时, Seebeck 系数通常是负的. 这是不同于其他并苯分子的 Seebeck 系数. 对于所有并苯分子, $|S|$ 在特定的化学势位置处呈现出最大值. 例如: 对于并七苯分子, $|S|$ 最大值在 $\mu = -0.6$ eV 处接近 0.08 mV/K. 而且随着并苯分子的长度增加, $|S|$ 的

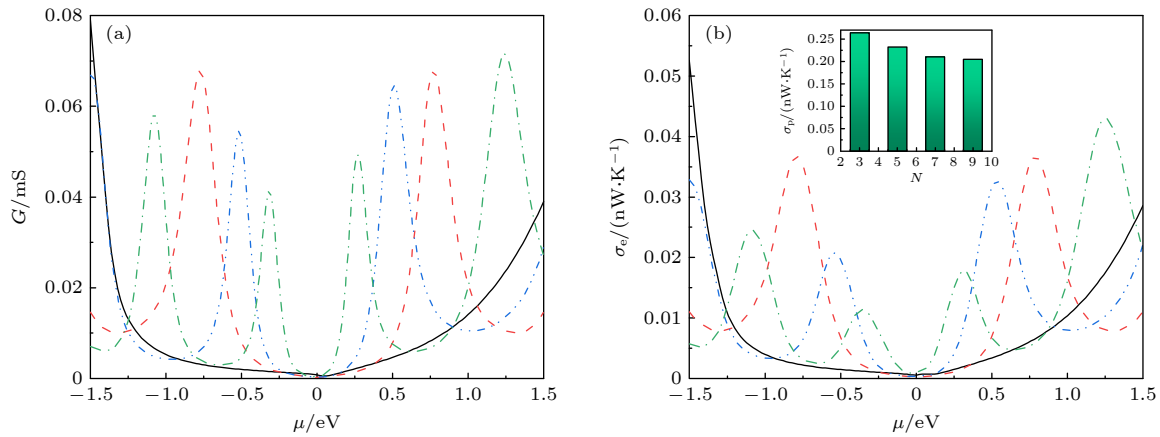


图 7 (a) 电导 G 和 (b) 电子热导 σ_e 与化学势 μ 的关系. 实线、划线、双点划线、点划线分别对应着并三苯 ($N=3$)、并五苯 ($N=5$)、并七苯 ($N=7$)、并九苯 ($N=9$). 图 (b) 中插图表示的是温度为 300 K 时的声子热导

Fig. 7. (a) Electrical conductance and (b) electronic thermal conductance versus the chemical potential μ . The solid, dashed, double-dot-dashed, and dot-dashed curves correspond to anthracene ($N=3$), pentacene ($N=5$), heptacene ($N=7$), and nonacene ($N=9$). The inset in (b) denotes the phononic thermal conductance at $T=300$ K.

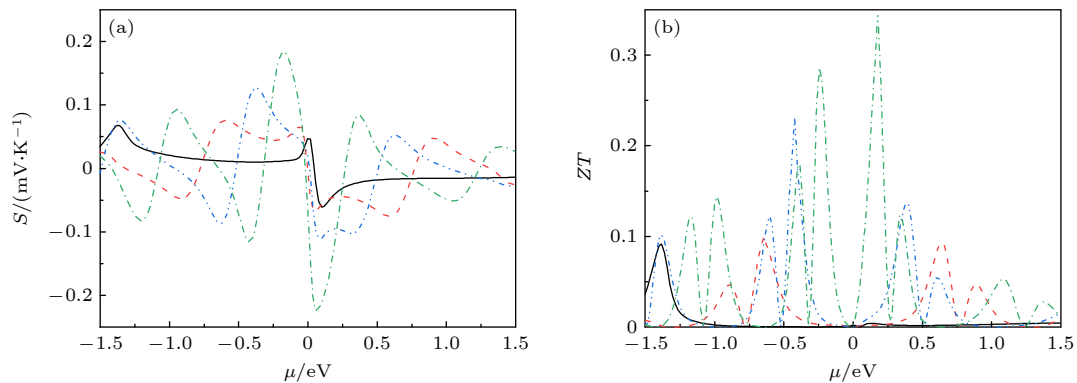


图 8 (a) Seebeck 系数和 (b) 热电优值 ZT 与化学势 μ 的关系. 实线、划线、双点划线、点划线分别对应着并三苯 ($N=3$)、并五苯 ($N=5$)、并七苯 ($N=7$)、并九苯 ($N=9$)

Fig. 8. (a) Seebeck coefficient and (b) ZT_{\max} versus the chemical potential μ . The solid, dashed, double-dot-dashed, and dot-dashed curves correspond to anthracene ($N=3$), pentacene ($N=5$), heptacene ($N=7$), and nonacene ($N=9$), respectively.

表 1 最大热电优值 $ZT(ZT_{\max})$ 对应的热电参数
 Table 1. Thermoelectric parameters corresponding to the maximum of the thermoelectric figure of merit (ZT_{\max}).

N	接触位置	ZT_{\max}	G/mS	$S/(\text{mV}\cdot\text{K}^{-1})$	$\sigma_p/(\text{nW}\cdot\text{K}^{-1})$	$\sigma_e/(\text{nW}\cdot\text{K}^{-1})$	$\sigma_p+\sigma_e/(\text{nW}\cdot\text{K}^{-1})$
$N=3$	(31)	0.34	0.012	-0.194	0.342	0.044	0.385
	(22)	0.09	0.037	0.065	0.264	0.246	0.510
	(21)	0.51	0.032	0.150	0.242	0.184	0.425
	(11)	0.16	0.046	0.085	0.336	0.293	0.630
$N=5$	(31)	0.28	0.015	-0.155	0.314	0.076	0.390
	(22)	0.10	0.030	0.071	0.232	0.217	0.449
	(21)	0.32	0.010	0.174	0.231	0.052	0.283
	(11)	0.14	0.027	-0.092	0.311	0.171	0.483
$N=7$	(31)	0.42	0.017	-0.178	0.305	0.080	0.385
	(22)	0.23	0.025	0.103	0.210	0.144	0.350
	(21)	0.44	0.012	0.183	0.221	0.053	0.274
	(11)	0.40	0.017	0.176	0.304	0.086	0.390
$N=9$	(31)	0.41	0.023	0.149	0.301	0.069	0.370
	(22)	0.35	0.017	-0.141	0.205	0.086	0.291
	(21)	0.44	0.018	-0.155	0.217	0.076	0.293
	(11)	0.36	0.016	0.163	0.298	0.055	0.353

最大值增加, 其对应的位置越靠近本征费米能级. 图 8(b) 展现了不同并苯分子的 ZT 与化学势的关系. 与 $|S|$ 类似, 当并苯分子的长度增加, ZT_{\max} 增加, 其对应的位置越靠近本征费米能级.

为了更进一步揭示 ZT_{\max} , 总结了温度 300 K 时最大热电优值 ZT_{\max} 对应的热电参数, 如表 1 所列. 通过分析表 1 中的数据, 发现 ZT_{\max} 对应的热导中声子贡献往往占据主导地位. 随着并苯分子长度增加, 声子热导单调减少. 对于不同长度的并苯分子结, 接触位置“(31)”对应的 ZT_{\max} 是最高的, 接触位置“(22)”对应的 ZT_{\max} 是最低的. 在表 1 呈现的数据中, A3(21) 展现出了最高的 ZT_{\max} , 高达 0.51, 同时 A3(21) 展现出了较高的热导, 大约 0.425 nW/K, 此时最高的 ZT_{\max} 是源于有着最大的功率因子 GS^2 (大约 0.72 PW/K²).

4 结 论

并苯分子是若干个苯环在对边稠合的多环芳香烃, 由于特殊的电子分布使其具有优异的半导体性能, 目前已成为广泛研究的有机半导体材料. 本文运用非平衡格林函数研究了基于并苯连接石墨烯纳米带的分子结的热电性质, 主要考虑了并苯分子长度、并苯分子与石墨烯纳米带电极的接触位置对并苯分子结热电参量的影响. 结果显示 Seebeck

系数的大小和正负情况可以通过改变并苯分子与石墨烯纳米带的接触位置而有效调制. 最大热电优值 ZT_{\max} 对应的热导中声子贡献往往占主导地位. 当并苯分子的长度增加, 声子热导单调减少, 最终变得与并苯分子长度几乎无关. 当并苯分子与石墨烯纳米带左(右)电极的中(上)部接触时, 对应的 ZT_{\max} 是最高的, 然而当并苯分子与石墨烯纳米带左(右)电极的中(中)部接触时, 对应的 ZT_{\max} 是最低的. 而且, 这些行为无关于并苯分子长度的变化. 当温度增加时, ZT_{\max} 都有单调增加的趋势. 当温度增加时, ZT_{\max} 有单调增加的趋势, 无关于接触位置. 随着并苯分子长度的增加, ZT_{\max} 对应化学势的位置越靠近本征费米能级.

参考文献

- [1] Wu C W, Ren X, Xie G, Zhou W X, Zhang G, Chen K Q 2022 *Phys. Rev. Appl.* **18** 014053
- [2] Jia P Z, Xie J P, Chen X K, Zhang Y, Yu X, Zeng Y J, Xie Z X, Deng Y X, Zhou W X 2023 *J. Phys. Condens. Matter* **35** 073001
- [3] Li N, Ren J, Wang L, Zhang G, Hanggi P, Li B 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1045
- [4] Su L, Wang D, Wang S, Qin B, Wang Y, Qin Y, Jin Y, Chang C, Zhao L D 2022 *Science* **375** 1385
- [5] Chen X B, Duan W H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186302 (in Chinese) [陈晓彬, 段文晖 2015 物理学报 **64** 186302]
- [6] Jia P Z, Xie Z X, Deng Y X, Zhang Y, Tang L M, Zhou W X, Chen K Q 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 043901

- [7] Yu Z H, Zhang L F, Wu J, Zhao Y S 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 057301 (in Chinese) [余泽浩, 张力发, 吴靖, 赵云山 2023 物理学报 **72** 057301]
- [8] Shi X L, Zou J, Chen Z G 2020 *Chem. Rev.* **120** 7399
- [9] Wang T, Zhang C, Snoussi H, Zhang G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906041
- [10] Xie Q Y, Ma J J, Liu Q Y, Liu P F, Zhang P, Zhang K W, Wang B T 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 7303
- [11] Zhou Z Z, Liu H J, Fan D D, Cao G H, Sheng C Y 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085410
- [12] Deng L, Chen G M 2021 *Nano Energy* **80** 105448
- [13] Xie Z X, Tang L M, Pan C N, Li K M, Chen K Q, Duan W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 073105
- [14] Ouyang Y, Guo J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 263107
- [15] Wang Y, Chen N D, Chen Y, Zeng Z Y, Hu C E, Chen X R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 116301 (in Chinese) [王艳, 陈南迪, 杨陈, 曾召益, 胡翠娥, 陈向荣 2021 物理学报 **70** 116301]
- [16] Jiang J W, Wang J S, Li B 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 014326
- [17] Pan H, Tang L M, Chen K Q 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064401
- [18] Pan H, Ding Z K, Zeng B W, Luo N N, Zeng J, Tang L M, Chen K Q 2023 *Phys. Rev. B* **107** 104303
- [19] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [20] Zong Z C, Pan D K, Deng S C, Wan X, Yang L N, Ma D K, Yang N 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 034401 (in Chinese) [宗志成, 潘东楷, 邓世琛, 万晓, 杨哩娜, 马登科, 杨诺 2023 物理学报 **72** 034401]
- [21] Markussen T, Jauho A P, Brandbyge M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 055502
- [22] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, Liang W, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [23] Chen I J, Burke A, Svilans A, Linke H, Thelander C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 177703
- [24] Ohnishi M, Shiga T, and Shiomi J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155405
- [25] Zhou G, Li L, Li G H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 023112
- [26] Dash A, Scheunemann D, Kemerink M 2022 *Phys. Rev. Appl.* **18** 064022
- [27] Huang N T, Nugraha A R T, Saito R 2019 *Energies* **12** 4561
- [28] Yang N X, Yan Q, Sun Q F 2020 *Phys. Rev. B* **102** 245412
- [29] Tang H, Wang X, Xiong Y, Zhao Y, Zhang Y, Zhang Y, Yang J, Xu D 2015 *Nanoscale* **7** 6683
- [30] Fan D D, Liu H J, Cheng L, Jiang P H, Shi J, Tang X F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 133113
- [31] Zborecki K, Wierzbicki M, Barnaś J, Swirkowicz R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 115404
- [32] Liu W, Yan X, Chen G, Ren Z 2012 *Nano Energy* **1** 42
- [33] Tang J, Chen Y, McCuskey S R, Chen L, Bazan G C, Liang Z 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800943
- [34] Foster S, Thesberg M, Neophytou N 2017 *Phys. Rev. B* **96** 195425
- [35] Huang W, Wang J S, Liang G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045410
- [36] Liang L, Cruz-Silva E, Girão E C, Meunier V 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115438
- [37] Liang L, Meunier V 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 143101
- [38] Sevinçli H, Cumiberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 113401
- [39] Mazzamuto F, Nguyen V H, Apertet Y, Caër C, Chassat C, Martin J S, Dollfus P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235426
- [40] Karamitaheri H, Neophytou N, Pourfath M, Faez R, Kosina H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 054501
- [41] Anno Y, Imakita Y, Takei K, Akita S, Arie T 2017 *2D Materials* **4** 025019
- [42] Xiao H, Cao W, Ouyang T, Xu X, Ding Y C, Zhong J X 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 233107
- [43] Dollfus P, Nguyen V H, Saint-Martin J 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 133204
- [44] Xu Y, Li Z, Duan W 2014 *Small* **10** 2182
- [45] Li D, Gong Y, Chen Y, Lin J, Khan Q, Zhang Y, Li Y, Zhang H, Xie H 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 36
- [46] Hippalgaonkar K, Wang Y, Ye Y, Qiu D Y, Zhu H, Wang Y, Moore J, Louie S G, Zhang X 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115407
- [47] Zhu X L, Hou C H, Zhang P, Liu P F, Xie G F, Wang B T 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 1812
- [48] Zhang G, Zhang Y W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7684
- [49] Zhang G, Zhang Y W 2015 *Mech. Mater.* **91** 382
- [50] Zeng Y J, Wu D, Cao X H, Zhou W X, Tang L M, Chen K Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903873
- [51] Zhou D, Zhang H, Zheng H, Xu Z, Xu H, Guo H, Li P, Tong Y, Hu B, Chen L 2022 *Small* **18** 2200679
- [52] Hurtado-Gallego J, Sangtarash S, Davidson R, et al. 2022 *Nano Lett.* **22** 948
- [53] Reddy P, Jang S Y, Segalman R A, Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568
- [54] Miao R, Xu H, Skripnik M, Cui L, et al. 2018 *Nano Lett.* **18** 5666
- [55] Famili M, Grace I M, Al-Galiby Q, Sadeghi H, Lambert C J 2017 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1703135
- [56] Bürkle M, Hellmuth T J, Pauly F, Asai Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165419
- [57] Wu D, Cao X H, Chen S Z, Tang L M, Feng Y X, Chen K Q, Zhou W X 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 19037
- [58] Finch C, Garcia-Suarez V, Lambert C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 033405
- [59] Klöckner J C, Cuevas J C, Pauly F 2017 *Phys. Rev. B* **96** 24519
- [60] Ratner M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 378
- [61] Hong G, Wu Q H, Ren J, Wang C, Zhang W, Lee S T 2013 *Nano Today* **8** 388
- [62] Zu F X, Gao G Y, Fu H H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 252403
- [63] Ni Y, Yao K L, Tang C Q, Gao G Y, Fu H H, Zhu S C 2014 *RSC Adv.* **4** 18522
- [64] Cao X H, Zhou W X, Chen C Y, Tang L M, Long M Q, Chen K Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 10842
- [65] Wu D, Cao X H, Jia P Z, et al. 2020 *Science. China-Phys. Mech. Astron.* **63** 276811
- [66] Wang D, Tang L, Long M, Shuai Z 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 5940
- [67] Lederer J, Kaiser W, Mattoni A, Gagliardi A 2018 *Adv. Theory Simul.* **2** 1800136
- [68] Harada K, Sumino M, Adachi C, Tanaka S, Miyazaki K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 253304
- [69] Zhao W, Dai X, Liu L, Meng Q, Zou Y, Di C A, Zhu D 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 253302
- [70] Krüger J, García F, Eisenhut F, et al. 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 11945
- [71] Chen X K, Hu X Y, Jia P, Xie Z X, Liu J 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **206** 106576
- [72] Ying P, Liang T, Du Y, Zhang J, Zeng X, Zhong Z 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **183** 122060
- [73] Xie Z X, Chen X K, Yu X, Deng Y X, Zhang Y, Zhou W X, Jia P Z 2023 *Comput. Mater. Sci.* **220** 112041
- [74] Wang J S, Wang J, Li J T 2008 *Eur. Phys. J. B* **62** 381
- [75] Watanabe S, Ohno M, Yamashita Y, Terashige T, Okamoto H, Takeya J 2019 *Phys. Rev. B* **100** 241201(R)
- [76] Zhou J, Yang R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 173107
- [77] Cui L, Hur S, Akbar Z A, Klöckner J C, Jeong W, Pauly F, Jang S Y, Reddy P, Meyhofer E 2019 *Nature* **572** 628

Thermoelectric properties of acene molecular junctions^{*}

Xie Zhong-Xiang^{1)†} Yu Xia¹⁾ Jia Pin-Zhen¹⁾ Chen Xue-Kun²⁾

Deng Yuan-Xiang¹⁾ Zhang Yong¹⁾ Zhou Wu-Xing^{3)‡}

1) (School of Science, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

2) (School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang 421001, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

(Received 9 March 2023; revised manuscript received 3 April 2023)

Abstract

By using non-equilibrium Green's function method, we investigate the thermoelectric properties of molecular junctions based on acene-linked graphene nanoribbons. The effects of the length of the acene molecule, the contact position between the acene molecule and graphene nanoribbon electrode on the thermoelectric parameters are mainly considered in this work. It is found that the phonon contribution is dominant in the thermal conductance corresponding to the maximum of the thermoelectric figure of merit (ZT_{\max}). As the length of the acene molecule increases, the phonon thermal conductance decreases monotonically, and eventually becomes almost independent of the acene molecule's length. When the acene molecules contact the middle (upper) part of the left (right) electrode of graphene nanoribbon, the corresponding ZT_{\max} is the highest. However, when the acene molecules contact the middle (middle) part of the left (right) electrode of graphene nanoribbons, the corresponding ZT_{\max} is the lowest. As the temperature increases, ZT_{\max} has a monotonically increasing tendency, regardless of the contact position. With the increase of the length of the acene molecule, the chemical potential corresponding to ZT_{\max} becomes closer to the intrinsic Fermi level. The above findings may provide the valuable reference for the future design of thermoelectric devices based on the acene molecular junctions.

Keywords: thermal transport, electronic transmission, thermoelectric properties, acene molecular junctions

PACS: 44.10+i, 73.63.-b, 73.50.Lw

DOI: 10.7498/aps.72.20230354

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074115, 11874145, 11904161) and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2021JJ30202, 2021JJ30203, 2022JJ30222).

[†] Corresponding author. E-mail: xiezhu@163.com

[‡] Corresponding author. E-mail: wuxingzhou@hnu.edu.cn



并苯分子结的热电性质

谢忠祥 喻霞 贾聘真 陈学坤 邓元祥 张勇 周五星

Thermoelectric properties of acene molecular junctions

Xie Zhong-Xiang Yu Xia Jia Pin-Zhen Chen Xue-Kun Deng Yuan-Xiang Zhang Yong Zhou Wu-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 124401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230354

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230354>

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

全固态锂离子电池内部热输运研究前沿

Frontiers of investigation on thermal transport in all-solid-state lithium-ion battery

物理学报. 2022, 71(2): 026501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211887>

铜掺杂 Cu_2SnSe_4 的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compounds

物理学报. 2020, 69(24): 247102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

Se替代Te对 BiCuTeO 电热输运性能的影响

Effects of Se substitution for Te on electrical and thermal transport properties of BiCuTeO

物理学报. 2019, 68(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181850>

单根 SnO_2 纳米线器件的电输运性能及其机理研究

Electrical transport properties and related mechanism of single SnO_2 nanowire device

物理学报. 2018, 67(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181402>

电极位置和截面尺寸对分子器件输运性质的调控

Effect of electrode position and cross section size on transport properties of molecular devices

物理学报. 2018, 67(21): 213101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180974>