

新型双过渡金属 MXene 热电输运性能 第一性原理计算

黄盛星 陈健 王文菲 王旭东 姚曼[†]

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116086)

(2024 年 3 月 26 日收到; 2024 年 5 月 3 日收到修改稿)

二维双过渡金属 MXene 相较于单一过渡金属 MXene, 有着更高的可控性, 在热电器件方面有着潜在的应用. 本文通过第一性原理的计算方法结合玻尔兹曼输运理论, 研究了新型二维双过渡金属 MXene 单层 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 的稳定性和热电性能. 结果表明, 两者的热电输运性能优良. 计算预测的结果: 在最优载流子浓度下, 300 K 时, p 型 TiZrCO₂ 功率因子为 11.40 mW/(m·K²), 远高于 n 型, p 型 VYCO₂ 功率因子 (2.80 mW/(m·K²)) 和 n 型 (2.20 mW/(m·K²)) 大小类似. 300 K 下, TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 的晶格热导率较低, 分别为 5.08 W/(m·K) 和 3.22 W/(m·K), 并且随着温度升高进一步降低, 900 K 时为 2.14 W/(m·K) 和 1.09 W/(m·K). TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 的热电优值随温度升高而增大, 温度为 900 K 时, p 型 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 的热电优值分别达到 1.83 和 0.93, 优于两者 n 型的 0.23 和 0.84. 双过渡金属 MXene TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 相比单一过渡金属 MXene (如 Sc₂C(OH)₂, $ZT = 0.5$) 具有更好的热电性能, 有潜力作为综合性能优良的新型热电材料. 本文采用的一套计算方法亦可为新型双过渡金属元素 MXene 热电性能探索提供一定借鉴.

关键词: 双过渡金属 MXene, 第一性原理, 热电性能, 晶格热导率

PACS: 63.20.dk, 65.40.-b, 74.78.-w, 63.22.-m

DOI: 10.7498/aps.73.20240432

1 引言

工业化进程的不断加快, 使得能源危机越来越严重, 带动了新能源领域的发展. 热电材料是一类能够将热能和电能相互转化的功能材料, 作为一种新型能源材料, 能有效解决环境能源问题^[1]. 热电发电作为热电材料的一种有效应用, 其工作原理基于塞贝克效应 (Seebeck effect), 即在温差作用下, 材料中的载流子 (电子或空穴) 会从高温端向低温端扩散, 从而产生电压. 热电材料的性能通常由其热电优值 (ZT 值) 来衡量, ZT 值是一个无量纲参数, 定义为

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (1)$$

其中, S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, 其中功率因子 $PF = S^2 \sigma$, κ 是总热导率 (总热导率为电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 之和)^[2], T 是绝对温度. 显然, 具有潜在的高性能的热电材料需要具有高的电导率、大的塞贝克系数和低的热导率^[3,4]. 然而, 由于热电材料的 S , σ 和 κ 之间有着强关联, 寻找具有高转换率的热电材料一直是一个大的挑战.

目前, 研究较为成熟的经典热电材料包括 Bi₂Te₃ 基材料^[5]、PbTe 类材料^[6]、SiGe 合金^[7]、Mg₃Sb₂ 基材料^[8] 以及层状硒氧化物 (如 Bi₂O₂Se^[9] 和 BiCuOSe^[10]) 等, 少数材料热电优值能达到 1.5, 热电性能有待进一步提升. 1993 年, Hicks 和 Dresselhaus^[11] 的研究表明, 相对三维块体材料, 低维材料中电子等载流子的量子限制效应可以显著提高其功率因子. 例如: Ramanathan 和 Khalifeh^[12]

[†] 通信作者. E-mail: yaoman@dlut.edu.cn

研究的单层或双层 MoS_2 较块体有着更高的塞贝克系数, 更低的晶格热导率, 热电优值有明显提升; Li 等^[13] 发现降低 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的维度能显著减小其晶格热导率, 是提升热电性能的有效途径. 近年来, 层状结构热电材料受到了研究者的广泛关注. 其中, 一类新的二维过渡金属碳化物和氮化物 MXene 自 2011 年首次发现以来一直被广泛研究^[14-16]. 在热电性能方面, 主要关注半导体单过渡金属 MXenes 的热电性能, 如 Sc_2CT_2 ($T = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$) (p 型 Sc_2CO_2 的 $ZT_{\text{max}} = 0.35$, n 型 Sc_2CF_2 的 $ZT_{\text{max}} = 0.45$, p 型 $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 在 900 K 的 $ZT_{\text{max}} = 0.5$)^[17], 及 M_2CO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (n 型 Ti_2CO_2 的 $ZT_{\text{max}} = 0.45$, n 型 Zr_2CO_2 的 $ZT_{\text{max}} = 0.35$, n 型 Hf_2CO_2 在 700 K 时 $ZT_{\text{max}} = 0.30$)^[18]. 迄今为止报道的上述二维单过渡金属 MXene 材料的 ZT 值尚不令人满意. 随后于 2015 年成功合成双过渡金属元素 MXene, 如 Mo_2TiC_2 , $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$ 和 Cr_2TiC_2 ^[19], 这为寻找具有潜在热电性能的 MXene 材料提供了新的研究方向. 与常规 MXene 化合物中的单一过渡金属相比, 由于两种过渡金属元素的存在, 使得材料的热电性能更容易调控. Jing 等^[20] 预测了半导体 Cr_2TiC_2 和 $\text{Cr}_2\text{TiC}_2\text{T}_2$ ($T = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$) MXene 的热电性能, 发现分别有着 800, 700 和 600 $\mu\text{V}/\text{K}$ 的较大 Seebeck 系数. 其中 p 型 $\text{Cr}_2\text{TiC}_2(\text{OH})_2$ 在 600 K 时的性能 ZT 值高达 3.0. Kim 等^[21] 预测了 Mo 基双过渡金属 MXene (Mo_2CT_x , $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 和 $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$ ($T = \text{F}, \text{O}, \text{OH}$) 的电子输运性质, 随后, Karmakar 等^[22] 预测了 $\text{Ti}_{3-x}\text{Mo}_x\text{C}_2\text{T}_2$ ($x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$, $T = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$) 的热电性能, 发现在 800 K 时, n 型 $\text{TiMo}_2\text{C}_2\text{F}_2$ 的 ZT 值为 1.28, 而 p 型 $\text{Ti}_2\text{MoC}_2\text{F}_2$ 的 ZT 值高达 3.14. Chang 等^[23] 研究了 ScYC_2T_2 ($T = \text{F}, \text{OH}$) 的热电性能, 发现 n 型 $\text{ScYC}(\text{OH})_2$ 在 500 K 时 ZT 值接近 3. 最近, Xiong 等^[24] 研究表明, 二维 MXene TiZrCO_2 有着合适的带隙和较高的迁移率, 有望成为潜在的高性能热电材料. 双过渡金属元素 MXene 展现出较大的热电优值, 在热电性能方面展现出了巨大的潜力.

对双过渡金属元素 MXene 热电性能方面的研究仍较匮乏, 影响其 Seebeck 系数、电导率和晶格热导率的相关机理尚不明确. 本文通过第一性原理计算方法, 设计并构建了两种新型双过渡金属 MXene 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 , 并对其热电性能展开研究. 通过求解电子和声子玻尔兹曼输运方程, 得到两种材料的电子和声子输运相关性质, 最后计算得

到热电优值. 对比两种材料的性能差异, 总结研究影响热电优值参数的一些因素, 为新型双过渡金属元素 MXene 热电性能探索提供科学依据.

2 计算方法

本文计算基于密度泛函理论, 理论计算过程采用的是第一性原理计算模拟包 VASP^[25], 其中采用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)^[26] 与 GGA (generalized-gradient-approximation)^[27] 处理交换关联能, 截断能设定为 500 eV. 为了保证计算精度, 在 Monkhorst-Pack 方案中, 几何优化和电子性质计算分别使用了 $10 \times 10 \times 1$ 和 $20 \times 20 \times 1$ k 点. 在二维材料 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的 c 轴方向添加了 20 Å 的真空层以避免层间的相互作用. 经过测试后, 结构优化的能量和原子力收敛标准设置为 1×10^{-8} eV/cell 和 10^{-5} eV/Å. 在计算 TiZrCO_2 和 VYCO_2 单层能带结构时, 采用 HSE06 泛函计算以排除 PBE 泛函对能带的低估^[28]. 电输运系数 (S , σ/τ , κ_e/τ) 通过使用基于半经典玻尔兹曼输运理论和弛豫时间近似的 BoltzTraP2 程序计算^[29]. 根据形变势理论 (deformation potential, DP) 计算 MXene 材料弛豫时间 τ 随温度的函数的变化^[30]. 利用第一性原理分子动力学模拟 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 方法确定所进行计算的工作温度稳定性^[31]. 热输运性质 (κ_l 及声子相关性质) 通过目前广泛应用的方法 VASP+Phonopy^[32] +Thirdorder+ShengBTE^[33] 程序计算. 首先采用 VASP+Phonopy 利用有限位移法对 MXene 进行 $4 \times 4 \times 1$ 扩胞计算二阶力常数矩阵, 并证明其动力学其稳定性. 采用 Thirdorder 程序对 MXene 进行 $3 \times 3 \times 1$ 扩胞并最少考虑 8 近邻以保证收敛计算三阶力常数矩阵. ShengBTE 程序结合二阶力常数矩阵和三阶力常数矩阵得到单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的热输运性质. 为了验证计算方法的准确性, 本文以研究较多且结构简单的二维单层 $2H\text{-MoS}_2$ 为作为计算参数校对体系, 计算结果在结果与讨论部分呈现.

3 结果与讨论

3.1 能带结构及稳定性

首先, 我们构建了 MXene 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的晶体结构模型, 并对其结构进行优化,

单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 $4 \times 4 \times 1$ 超胞结构如图 1. 平衡时的晶格常数示于表 1 中. 优化后 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的晶格常数 a 分别为 3.19 Å 和 3.32 Å. 为了确保所设计结构的稳定性, 分别计算了热力学、动力学以及结构力学性能. 其中, TiZrCO_2 和 VYCO_2 声子色散曲线和声子态密度由图 2 给出, 声子谱有纵向、横向和平面外声学波 (即 LA, TA, ZA) 和 12 个光学波 (optical), 声子谱没有出现软模, 表明 TiZrCO_2 和 VYCO_2 是动力学稳定的. TiZrCO_2 和 VYCO_2 的声子态密度低频区主要由 Ti, Zr 和

V, Y 原子提供, 中高频区主要由 C 和 O 原子提供. 在热力学稳定性方面, 我们用 AIMD 计算了 TiZrCO_2 和 VYCO_2 在 900 K 下 4 ps 的自由能变化, 以确保单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 具有热稳定性. 根据 Bor-Huang 稳定性准则, 二维材料需要满足 $C_{66} > 0$ 和 $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ [34]. 通过 VASP 对晶格弹性张量进行计算, 结果见表 1. 结果表明 TiZrCO_2 和 VYCO_2 在力学上能够保持稳定.

具有较大的 Seebeck 系数的热电材料是具有一定禁带宽度的半导体材料, 因此, 我们计算了单

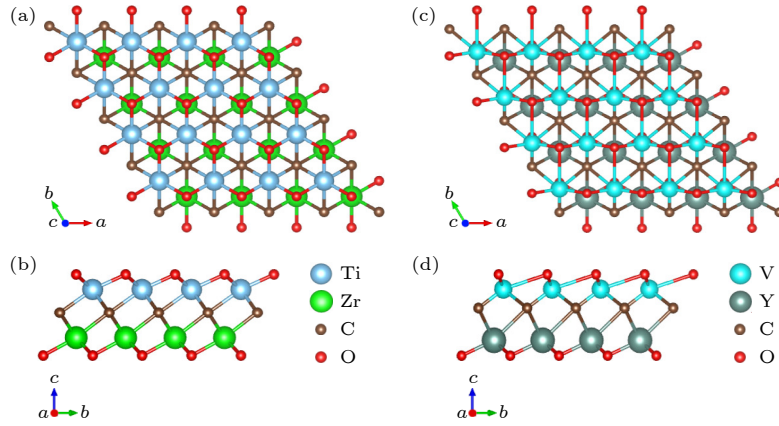


图 1 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 $4 \times 4 \times 1$ 超胞结构俯视图 (a), (b) 和侧视图 (c), (d)

Fig. 1. Top view (a), (b) and side view (c), (d) of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 $4 \times 4 \times 1$ supercellular structure.

表 1 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的晶格常数 a 、弹性张量和带隙
Table 1. Lattice constants a , elastic tensors, and bandgaps of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 .

	$a/\text{\AA}$	$C_{11}(C_{22})/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{12}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{66}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	E_{PBE}/eV	$E_{\text{HSE06}}/\text{eV}$
TiZrCO_2	3.19	247.64	87.88	0.01	0.74	1.50
VYCO_2	3.32	78.41	38.93	0.20	1.10	2.15

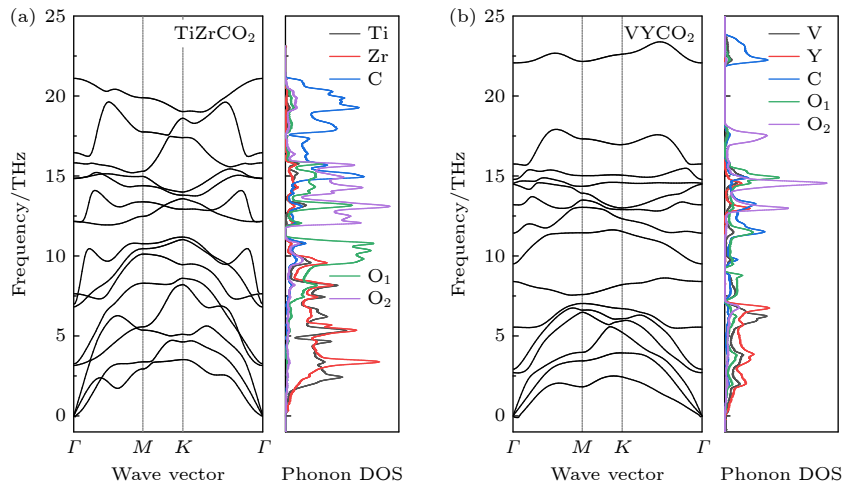


图 2 单层 TiZrCO_2 (a) 和 VYCO_2 (b) 声子色散曲线和声子态密度

Fig. 2. Phonon dispersion curve and phonon state density of monolayer TiZrCO_2 (a) and VYCO_2 (b).

层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的能带结构, 如图 3 所示, 两者均为间接带隙半导体. 初期试算采用计算量小些的 PBE 泛函, TiZrCO_2 和 VYCO_2 的带隙分别为 0.74 eV 和 1.10 eV. 由于 PBE 泛函通常会低估带隙, 在此基础上采用更精确的 HSE06 泛函计算, TiZrCO_2 和 VYCO_2 的带隙分别 1.50 和 2.15 eV. 其中, TiZrCO_2 导带态密度主要由 Ti 原子提供, 而 VYCO_2 导带态密度主要由 V 原子提供. 能带结构上价带和导带的差异表明其内部载流子有效质量存在差异.

3.2 电子输运性质

由于 BoltzTraP2 程序是基于弛豫时间近似的半经典玻尔兹曼传输方程求解的, 为了计算得到材料的电导率和电子热导率, 需要求解得到载流子弛豫时间 τ . 对于二维材料 MXene TiZrCO_2 和 VYCO_2 , 基于形变势理论求解载流子弛豫时间, 二维材料的弛豫时间随温度的变化可以用以下公式计算^[30]:

$$\tau = \frac{2\hbar^3 C}{3k_B T m^* E_1^2}, \quad (2)$$

其中, \hbar 为普朗克常量, k_B 为玻尔兹曼常数, m^* 为载流子的平均有效质量, T 为开尔文温度, C 为二维材料弹性常量, E_1 为形变势能, 表 2 列出了 300 K 下 TiZrCO_2 和 VYCO_2 以及作为对比的 MoS_2 的弛豫时间计算结果, 其中, MoS_2 的计算结果与 Bin 等^[35] 计算的一致, 一定程度上验证了计算参数设置的合理性. 300 K 下 TiZrCO_2 电子的弛豫时间为 6.39 fs, 空穴的弛豫时间为 366.56 fs, n 型掺杂要远小于 p 型掺杂. VYCO_2 电子的弛豫时间为 27.48 fs, 空穴的弛豫时间为 28.96 fs. 与同类二维材料弛豫时间计算结果相仿 (如 ScYCF_2 电子 $\tau = 130$ fs, 空穴 $\tau = 30$ fs)^[23].

计算得到载流子弛豫时间后, 进一步研究材料的 S , σ 和 κ_e 等电子输运相关性质, 结果如图 4 所示. 从图 4(a), (b) MXene 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的 Seebeck 系数随载流子浓度的变化可知, 在一定的

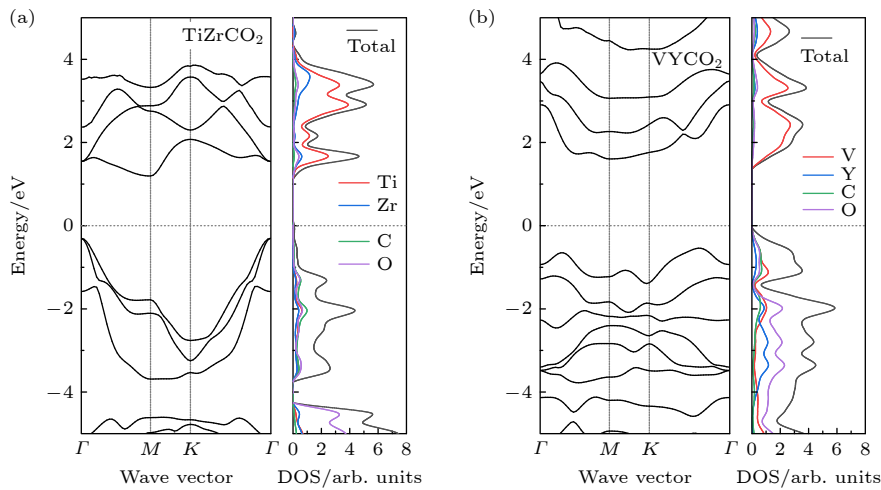


图 3 单层 TiZrCO_2 (a) 和 VYCO_2 (b) 在 HSE06 泛函下的能带结构及态密度图

Fig. 3. Band structure and state density of monolayer TiZrCO_2 (a) and VYCO_2 (b) under HSE06 functional.

表 2 300 K 下单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的形变势能 E_1 、弹性常量 C 、有效质量 m^* 、弛豫时间 τ (括号内数据为文献^[35]的计算结果)

Table 2. Deformation potential energy E_1 , elastic constant C , effective mass m^* , relaxation time τ of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 at 300 K (the data in brackets are the calculation results of Ref. [35]).

	Carrier type	$C/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	E_1/eV	m^*/m_e	τ/fs
TiZrCO_2	Electro	248	10.8	2.69	6.39
	Hole	248	2.7	0.75	366.56
VYCO_2	Electro	78	3.7	1.67	27.48
	Hole	78	4.81	0.94	28.96
MoS_2	Electro	168(166)	8.34(8.61)	0.46(0.44)	42.51(40.9)
	Hole	168	3.81	0.56	167.3

载流子浓度范围内, TiZrCO_2 和 VYCO_2 的 Seebeck 系数都是随着载流子浓度的增大而下降, 随着温度的上升而上升. 同时, 在较高温度时出现了反常现象, 随着浓度降低, p 型或 n 型单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的 Seebeck 系数均出现下降的现象, 这是由于高温和低载流子浓度出现双极扩散导致的, 且温度越高双极扩散现象越明显. 对于特定的载流子浓度, n 型 TiZrCO_2 的 Seebeck 系数要大于 p 型, 而 n 型和 p 型 VYCO_2 有着类似大小的 Seebeck 系数, 整体上无论是 p 型或 n 型, VYCO_2 Seebeck 系数大于 TiZrCO_2 .

图 4(c), (d) 展示出了单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的电导率 σ 随载流子浓度变化曲线, 随着载流子浓度的增大, p 型和 n 型 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的电导率都随之增大, 且随温度升高而变小. 同时, 由于 n 型 TiZrCO_2 的载流子弛豫时间大于 p 型 TiZrCO_2 的载流子弛豫时间, n 型 TiZrCO_2 的电导率要小于 p 型 TiZrCO_2 的电导率, 而 p 型和 n 型 VYCO_2 的电导率差别不大. 此外, 随着温度的升高, p 型和 n 型 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的电导率也逐渐下降. 由 Wiedemann-Franz 定律 ($\kappa_e = L\sigma T$, 其中 L 是洛伦兹常数) 可知 [36,37], 电子热导率和电导率呈一定的正比关系, 因此电子热导率和电导率有相似

变化.

TiZrCO_2 和 VYCO_2 功率因子随载流子浓度变化如图 4(e), (f) 所示, 功率因子随温度升高而减小. 从功率因子公式 $\text{PF} = S^2\sigma$ 及 S 和 σ 随载流子浓度变化有着相反的趋势可知, 功率因子会随着载流子浓度先增大后减小, 在一定载流子浓度时会出现一个峰值. p 型 TiZrCO_2 的功率因子大于 n 型, 在载流子浓度为 $2.77 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时, 300 K 下 p 型 TiZrCO_2 的 $\text{PF}_{\text{max}} = 11.40 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$. 而 p 型和 n 型 VYCO_2 大小变化趋势类似, 在载流子浓度为 $9.27 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时, 300 K 下 p 型 VYCO_2 的 $\text{PF}_{\text{max}} = 2.80 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ (大于 n 型 $2.20 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$), 高于 Sc_2CO_2 ($2.5 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$) [17]. 同时, p 型 TiZrCO_2 的功率因子较 p 型 VYCO_2 更大, 这是因为 p 型 TiZrCO_2 有更高的电导率导致的.

3.3 声子输运性质

为了得到材料的热电优值, 进一步计算了 TiZrCO_2 和 VYCO_2 单层的晶格热导率, 且对比了本文计算的 MoS_2 晶格热导率, 结果如图 5, 本文计算的 MoS_2 的晶格热导率 (300 K, $47.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 与 Xiang 等 [38] 的结果 (300 K, $47.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 以及实验测定结果 (300 K, $52 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) [39] 相一致.

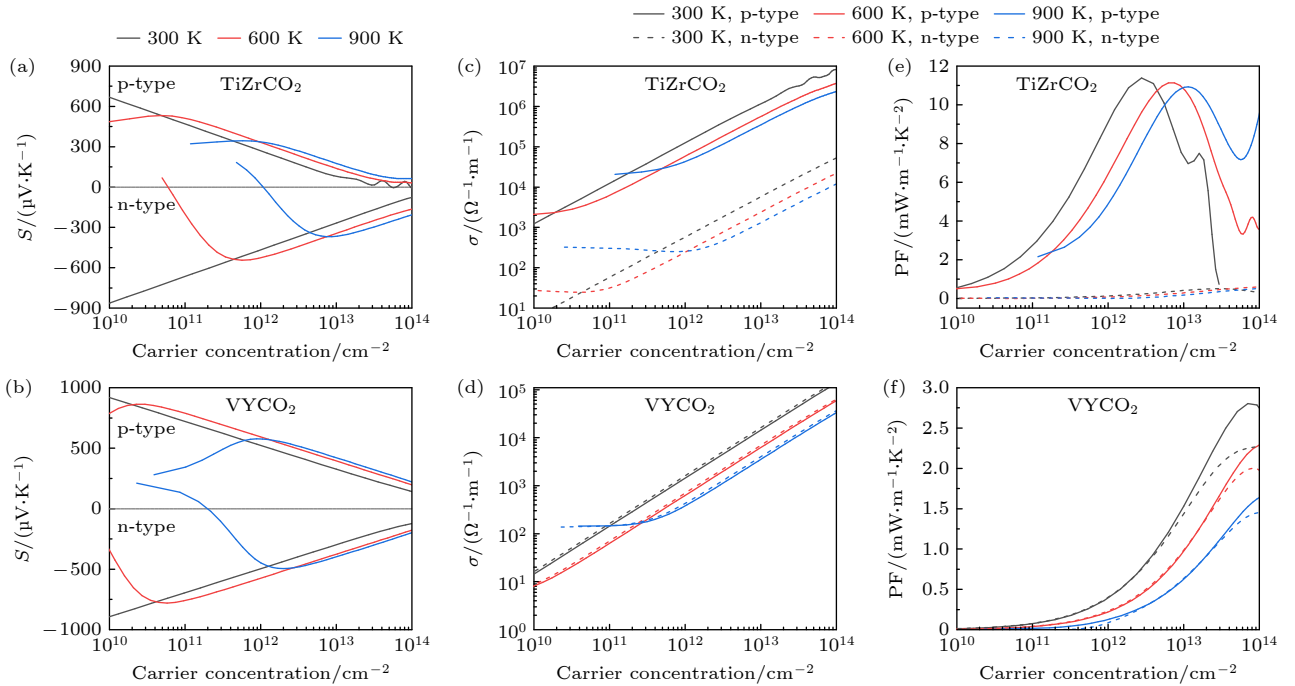


图 4 p 型和 n 型单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 Seebeck (a), (b)、电导率 (c), (d) 和功率因子 (e), (f) 随载流子浓度变化图

Fig. 4. Variations of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 Seebeck (a), (b), conductivity (c), (d), and power factor (e), (f) with carrier concentration for p and n types.

室温 (300 K) 下 TiZrCO_2 的晶格热导率为 $5.08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, VYCO_2 的晶格热导率为 $3.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 低于前人理论计算的单过渡金属 MXene, 如 Sc_2CO_2 ($59 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[17], Pt_2CO_2 ($9.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[40], 以及 Mo_2C ($9.72 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[41]. 高于实验测量值, (如 Mo_2CT_x ($0.37 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[42] 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($2.84 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[43]), 可能原因是用于测量的薄膜材料的多层结构存在层间散射会降低晶格热导率以及实验合成的 MXene 表面官能团不单一. 温度升高到 900 K 时, TiZrCO_2 和 VYCO_2 的晶格热导率分别为 $2.14 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 晶格热导率随着温度的升高而减小, 这是由于温度上升声子-声子散射加剧导致的^[44]. 从图 6 声子对 TiZrCO_2 和 VYCO_2 总晶格热导率的贡献可知, 声学声子对晶格热导率的贡献随温度上升而减小, 而光学声子对晶格热导率的贡献随温度升高而增大, 且占总晶格热导率的近 30% (300 K 时 TiZrCO_2 和 VYCO_2 分别为 26.39% 和 37.32%), 不同于一些二维材料光学声子在晶格热导率贡献中占比较低 (如 Ti_2CO_2 ,

Hf_2CF_2 , ZrSe_2 光学声子对晶格热导率贡献分别为 5%, 11% 和 4.7%)^[45–47]. 由图 8(c), (d) 知, TiZrCO_2 和 VYCO_2 频率在 5–8 THz 的声子对晶格热导率仍有 20% 左右的贡献, 这部分频率的声子主要为光学声子, 结合图 2 声子态密度, 该频率下的声子态密度主要由过渡金属元素提供, 即不同过渡金属元素一定程度上增强了光学声子对晶格热导率的贡献. TiZrCO_2 的晶格热导率贡献 ZA 声子相比 LA 和 TA 占比更小, 而 VYCO_2 的晶格热导率贡献 ZA 声子相比 LA 和 TA 占比较大.

TiZrCO_2 和 VYCO_2 在 300 K 时的声子群速度和声子寿命随频率的变化关系结果如图 7(a), (b) 所示, TiZrCO_2 和 VYCO_2 LA, TA, ZA 以及 Optical 声子均有较大的群速度, 且低频区的各种声子相互散射, 在晶格热导率中均起着作用. 从声子寿命来看, 如图 7(c), (d) 所示, TiZrCO_2 和 VYCO_2 不同于光学声子寿命低于声学声子的 Ti_2CO_2 , ZrSe_2 等材料^[45,47], 其 LA, TA, ZA 以及 Optical 声子都有着较高的寿命, 声子寿命长, 表明声子在热输运

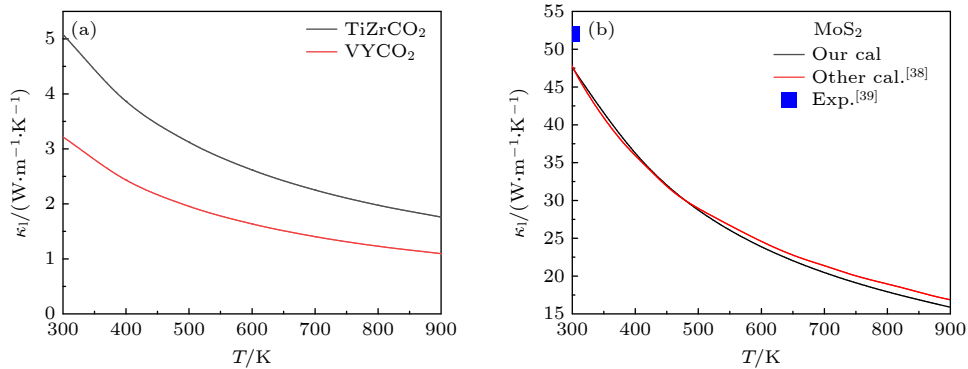


图 5 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 (a) 及 MoS_2 (b) 晶格热导率随温度变化图

Fig. 5. The lattice thermal conductivity of monolayer TiZrCO_2 , VYCO_2 (a) and MoS_2 (b) varies with temperature.

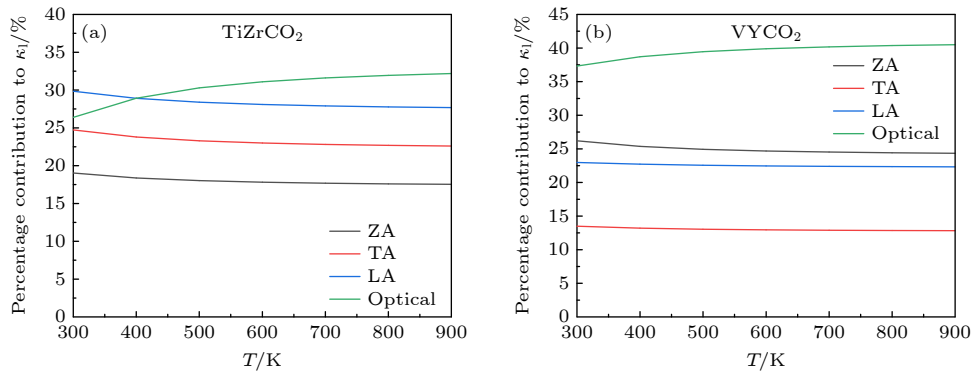


图 6 不同温度下声学声子和光学声子对单层 TiZrCO_2 (a) 和 VYCO_2 (b) 总晶格热导率的贡献

Fig. 6. Contribution of acoustic phonons and optical phonons to the total lattice thermal conductivity of monolayer TiZrCO_2 (a) and VYCO_2 (b) at different temperatures.

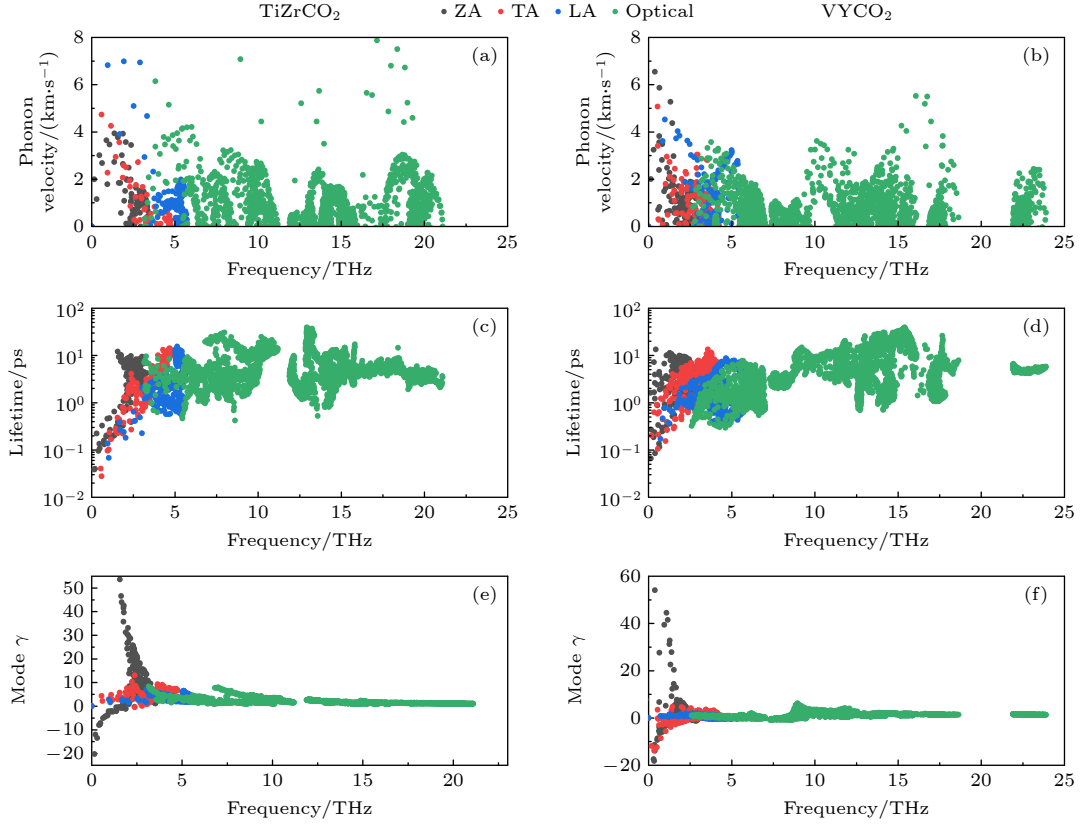

 图 7 300 K 下单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 的声子速度 (a)(b)、声子寿命 (c)(d) 和格林艾森常数 (e)(f) 随频率的变化

Fig. 7. Phonon velocity (a)(b), phonon lifetime (c)(d), and Grüneisen parameter (e)(f) of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 at 300 K with frequency.

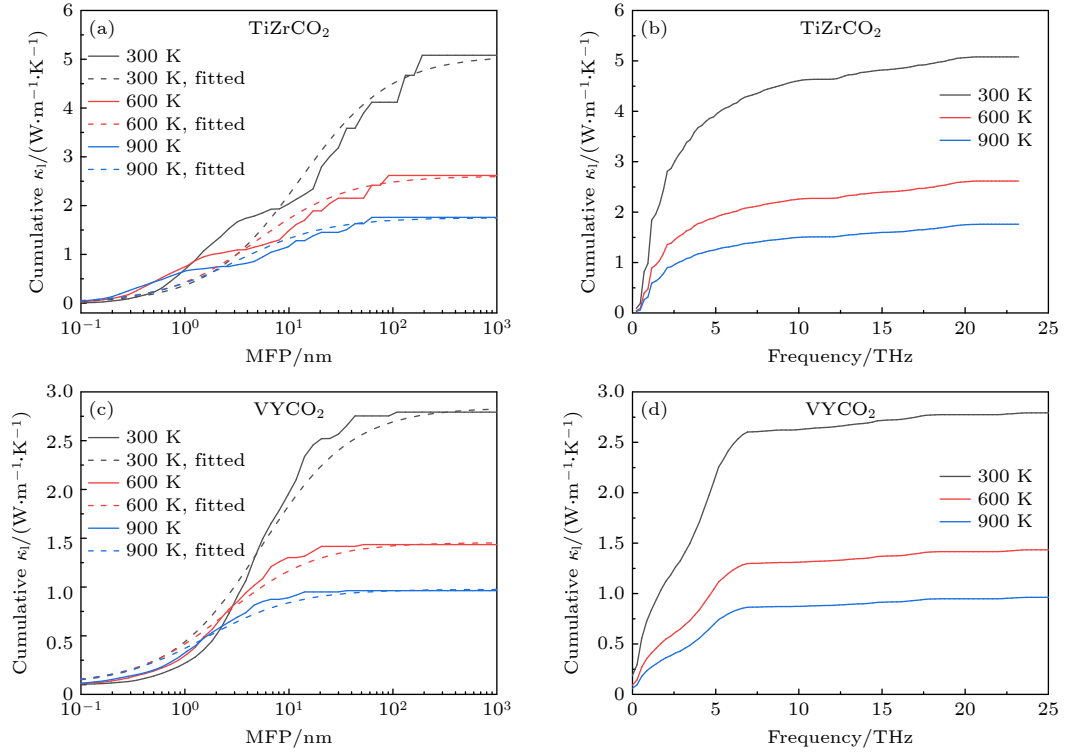

 图 8 不同温度下单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 晶格热导率随频率 (a)(c) 和平均自由程 MFP(b)(d) 的变化规律

Fig. 8. The thermal conductivity of monolayer TiZrCO_2 and VYCO_2 lattice changes with frequency (a)(c) and mean free path MFP(b)(d) at different temperatures.

过程中所起的作用时间长, 晶格热导率越大. 格林艾森常数是决定声子散射强度的关键因素之一. 高的散射强度对应着较大的散射率和较大的格林艾森常数, 使材料的晶格热导率降低^[48]. 从图 7(e), (f) TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 格林艾森常数与频率的变化可知, TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 均是 ZA 声子具有较大的格林艾森常数, TA 和 LA 声子格林艾森常数在低频区也较大, Optical 在中高频有明显变大, 表明 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 的晶格热导率声学 and 光学声子贡献都很大. 声子群速度、声子寿命和格林艾森参数的变化一定程度上验证了图 6 的结果.

材料的尺寸是影响材料晶格热导率的重要因素, 图 8 给出了不同温度下单层 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 晶格热导率随频率和平均自由程 (MFP) 及频率的累积变化情况. 其中图 8(a), (c) 拟合曲线 κ_{acc} 与 MFP 的关系式为^[49]

$$\kappa_{\text{acc}}(l_{\text{MFP}} \leq l_{\text{max}}) = \frac{\kappa_{\text{max}}}{1 + \frac{l_0}{l_{\text{MFP}}}}, \quad (3)$$

式中, κ_{acc} 表示累积晶格热导率, κ_{max} 表示最终累积晶格热导率, l_{MFP} 示平均自由程长度, l_{max} 表示最大声子平均自由程, l_0 表示临界 MFP. 频率高于 5 THz 后 TiZrCO₂ 晶格热导率随频率增大减缓, 而 VYCO₂ 晶格热导率贡献主要来源于 7 THz 以下的声子, 有效调控该频率以下的声子将有效降低晶格热导率. 从晶格热导率和 MFP 的关系图可知, 300 K 时, TiZrCO₂ 单层的晶格热导率在 MFP 大于 191.80 nm 时不再变化, 说明导热贡献均来自于 MFP 小于 191.80 nm 的声子, 而单层 VYCO₂ 的这一数值在 109.75 nm. 同时, 当材料的尺寸小于其临界尺寸 l_0 时, 晶格热导率变化较小, 声子几乎无散射现象. 如 TiZrCO₂ 在 300, 600 和 900 K 时 l_0 分别为 12.84, 5.07 和 3.21 nm, VYCO₂ l_0 分别为 5.47, 2.50 和 1.63 nm, 改变材料尺寸在 l_0 以下, 晶格热导率不变.

3.4 热电优值

综合上述电子输运性质和晶格热导率计算结果, TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 单层在 300—900 K 条件下热电优值随载流子浓度的变化关系如图 9 所示. 无论是 n 型还是 p 型 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 单层, 随载流子浓度增加热电优值都会先增大而后减小, 温度升高热电优值增大明显. p 型 TiZrCO₂ 单层

的热电优值总体大于 n 型 TiZrCO₂ 单层, p 型 VYCO₂ 单层的热电优值大小与 n 型 VYCO₂ 单层相差不大. 在 300 K 和 900 K 下, p 型 TiZrCO₂ 单层最大热电优值在载流子浓度为 $1.87 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 和 $2.81 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 时分别是 0.48 和 1.83, 大于 n 型 $3.90 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 和 $9.81 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时的 0.05 和 0.23. 300 和 900 K 下, p 型 VYCO₂ 单层最大热电优值在载流子浓度为 $5.13 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 和 $6.11 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时分别是 0.25 和 0.93, 大于 n 型 $3.77 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 和 $6.35 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时的 0.20 和 0.84. p 型 TiZrCO₂ 热电优值优于 p 型 VYCO₂, 优于 Sc₂C(OH)₂ ($ZT = 0.5$)^[17] 和 Ti₂CO₂ ($ZT = 0.45$)^[18], 这表明双过渡金属元素 MXene 单层 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 具有潜在优异的热电性能.

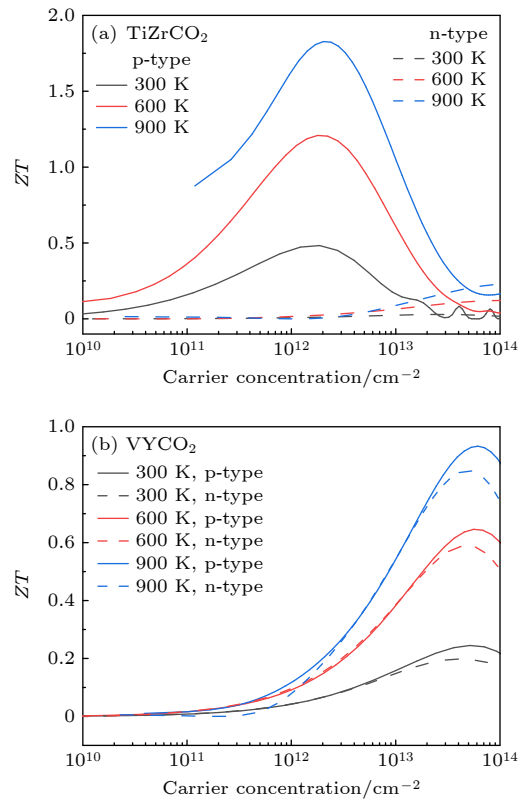


图 9 单层 TiZrCO₂ (a) 和 VYCO₂ (b) 热电优值随载流子浓度变化图

Fig. 9. The thermoelectric value of monolayer TiZrCO₂ (a) and VYCO₂ (b) varies with carrier concentration.

4 结 论

本文设计构建了新型二维 Mxene 单层 TiZrCO₂ 和 VYCO₂ 材料, 并通过弹性张量、声子色散曲线、AIMD 模拟证明其力学、动力学以及热力学稳定

性. 电子输运方面, p 型 TiZrCO_2 Seebeck 系数小于 n 型, 但电导率和电子热导率要优于 n 型, p 型和 n 型 VYCO_2 Seebeck 系数、电导率和电子热导率大小类似. 300 K 下, p 型 TiZrCO_2 功率因子为 $11.40 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 大于 n 型 TiZrCO_2 ; 300 K 时, p 和 n 型 VYCO_2 功率因子分别为 $2.80 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 和 $2.20 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$, 整体上 p 型 TiZrCO_2 的电输运性质要高于 VYCO_2 . 声子输运方面, 300 K 时, TiZrCO_2 和 VYCO_2 的晶格热导率分别为 5.08 和 $3.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 且与温度成反比关系, 这是由于温度升高声子散射增强. 从各声子对晶格热导率的贡献上看, 光学声子对晶格热导率贡献比一些二维材料占比较大 (300 K 时 TiZrCO_2 和 VYCO_2 光学声子对晶格热导率贡献分别为 26.39% 和 37.32%). TiZrCO_2 晶格热导率主要来源于 5 THz 以下的声子, VYCO_2 为 7 THz 以下的声子. 300 K 时, 尺寸在 12.84 和 5.47 nm 以内的 TiZrCO_2 和 VYCO_2 材料晶格热导率几乎不变, 可通过纳米化降低晶格热导率. 热电优值方面, 900 K 时, p 型 TiZrCO_2 的热电优值最高为 1.83 (优于 n 型 0.23), p 型和 n 型 VYCO_2 的热电优值分别为 0.93 和 0.84 , p 型 TiZrCO_2 有着更大的热电优值, 两者较传统热电材料有着更高的热电优值, 因此双过渡金属 MXene 单层 TiZrCO_2 和 VYCO_2 均是潜在的良好二维热电材料.

参考文献

- [1] Zhang X, Zhao L D 2015 *J. Materiomics* **1** 92
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [3] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** eaak9997
- [4] Rana G, Gupta R, Bera C 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 063902
- [5] Xie W J, Tang X F, Yan Y G, Zhang Q J, Tritt T M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102111
- [6] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. 2008 *Science* **321** 554
- [7] Joshi G, Lee H, Lan Y C, Wang X W, Zhu G H, Wang D Z, Gould R W, Cuff D C, Tang M Y, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F 2008 *Nano Lett.* **8** 4670
- [8] Chen X X, Wu H J, Cui J, Xiao Y, Zhang Y, He J Q, Chen Y, Cao J, Cai W, Pennycook S J, Liu Z H, Zhao L D, Sui J H 2018 *Nano Energy* **52** 246
- [9] Ruleova P, Drasar C, Lostak P, Li C P, Ballikaya S, Uher C 2010 *Mater. Chem. Phys.* **119** 299
- [10] Zhao L D, He J Q, Berardan D, Lin Y, Li J F, Nan C W, Dragoe N 2014 *Energ. Environ. Sci.* **7** 2900
- [11] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [12] Ramanathan A A, Khalifeh J M 2018 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **17** 974
- [13] Li M L, Wang N, Jiang M, Xiao H Y, Zhang H B, Liu Z J, Zu X T, Qiao L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 11029
- [14] Feng A H, Yu Y, Wang Y, Jiang F, Yu Y, Mi L, Song L X 2017 *Mater. Design* **114** 161
- [15] Khazaei M, Ranjbar A, Arai M, Yunoki S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125152
- [16] Wang J, Zhou Y L 2020 *J. Xihua Univ. (Natural Science Edition)* **39** 76 (in Chinese) [王剑, 周榆力 2020 西华大学学报 (自然科学版) **39** 76]
- [17] Kumar S, Schwingenschlöggl U T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035405
- [18] Gandi A N, Alshareef H N, Schwingenschlöggl U 2016 *Chem. Mater.* **28** 1647
- [19] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, Lu J, Hosler B C, Hultman L, Kent P R, Gogotsi Y, Barsoum M W 2015 *Acs Nano* **9** 9507
- [20] Jing Z A, Wang H Y, Feng X H, Xiao B, Ding Y C, Wu K, Cheng Y H 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5721
- [21] Kim H, Anasori B, Gogotsi Y, Alshareef H N 2017 *Chem. Mater.* **29** 6472
- [22] Karmakar S, Saha-Dasgupta T 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 124007
- [23] Chang W L, Sun Z Q, Zhang Z M, Wei X P, Tao X 2023 *J. Phys. Chem. Solids* **176** 111210
- [24] Xiong K W, Cheng Z Q, Liu J P, Liu P F, Zi Z F 2023 *Rsc Adv.* **13** 7972
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [28] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [29] Madsen G K H, Carrete J, Verstraete M J 2018 *Comput. Phys. Commun.* **231** 140
- [30] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [31] Zhang Y, Maginn E J 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 10036
- [32] Togo A, Tanaka I 2015 *Scripta Mater.* **108** 1
- [33] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [34] Born M, Huang K 1955 *Am. J. Phys.* **23** 474
- [35] Ouyang B, Chen S D, Jing Y H, Wei T R, Xiong S Y, Donadio D 2018 *J. Materiomics* **4** 329
- [36] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [37] Girotto N, Novko D 2023 *Phys. Rev. B* **107** 064310
- [38] Xiang J, Ali R N, Yang Y, Zheng Z, Xiang B, Cui X 2019 *Physica E* **109** 248
- [39] Sahoo S, Gaur A P, Ahmadi M, Guinel, M J F, Katiyar R S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 9042
- [40] Wei X P, Shen J, Du L L, Chang W L, Tao X M 2022 *Phys. Scripta* **97** 085706
- [41] Zha X H, Yin J, Zhou Y, Huang Q, Luo K, Lang J, Francisco J S, He J, Du S 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 15082
- [42] Park T, Cho K, Kim S 2021 *Adv. Mater. Technol.* **6** 2100590
- [43] Wu H, Gu J, Li Z, Liu W, Bao H, Lin H, Yue Y 2022 *J. Phys. Condens. Matter.* **34** 155704
- [44] Wang L, Liu Q, Zhang Y B 2021 *Chin. Phys. B* **30** 020506
- [45] Dong W X, Li T P, Zhang L, Ding Y C, He K H 2025 *J. At. Mol. Phys.* **42** 046007 (in Chinese) [董文欣, 李铁平, 张莉, 丁迎春, 何开华 2025 原子与分子物理学报 **42** 046007]
- [46] Guo Z L, Miao N H, Zhou J, Pan Y C, Sun Z M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 19689
- [47] Liu C Y, Guan B, Zhong J B, Xu Y F, Jiang X H, Li D 2023 *CIESC J.* **74** 3968 (in Chinese) [刘远超, 关斌, 钟建斌, 徐一帆, 蒋旭浩, 李嵩 2023 化工学报 **74** 3968]
- [48] Pang G J, Zhang B, Meng F C, Liu Z, Chen Y, Li W 2023 *Phys. Rev. B* **108** 054303
- [49] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306

First principle calculation of thermoelectric transport performances of new dual transition metal MXene

Huang Sheng-Xing Chen Jian Wang Wen-Fei
Wang Xu-Dong Yao Man[†]

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116086, China)

(Received 26 March 2024; revised manuscript received 3 May 2024)

Abstract

The quantum restriction effect of charge carriers in two-dimensional materials can significantly improve their power factors. MXene, as a new type of two-dimensional double transition metal material, has attracted extensive attention due to thermoelectric properties, and higher controllability than single transition metal MXene, which has potential applications in thermoelectric devices. In this work, new two-dimensional monolayer double transition metal MXene, i.e. TiZrCO₂ and VYCO₂, are designed and their stabilities, electronic and thermoelectric properties are studied by the first principles and Boltzmann transport theory. It has been shown that both are indirect bandgap semiconductors with mechanical, thermodynamic and kinetic stability, and their thermoelectric properties (Seebeck coefficients, electrical and electronic thermal conductivities and lattice thermal conductivities) in a temperature range from 300 K to 900 K are studied. For the optimal carrier concentration at 300 K, the p-type TiZrCO₂ power factor is 11.40 mW/(m·K²), much higher than that of n-type one, and the VYCO₂ power factor of p-type (2.80 mW/(m·K²)) and n-type (2.20 mW/(m·K²)) are similar to each other. At 300 K, TiZrCO₂ and VYCO₂ have low lattice thermal conductivities of 5.08 W/(m·K) and 3.22 W/(m·K), respectively, and the contributions of optical phonon to the lattice thermal conductivity are both about 30%, i.e. 2.14 W/(m·K) and 1.09 W/(m·K) at 900 K, respectively. At the same time, it is found that at 300 K, when the material sizes of TiZrCO₂ and VYCO₂ are within 12.84 nm and 5.47 nm respectively, their lattice thermal conductivities are almost unchanged, and can be adjusted by adjusting the compositions. At 900 K, the thermoelectric value of p-type TiZrCO₂ and VYCO₂ reach 1.83 and 0.93, respectively, which are better than those of n-type, 0.23 and 0.84. The double transition metals MXene TiZrCO₂ and VYCO₂ have better thermoelectric properties than the single transition metal MXene (such as Sc₂C(OH)₂, $ZT = 0.5$), and have the potential applications in new thermoelectric materials with excellent comprehensive properties. A set of calculation methods used in this paper can also provide some reference for exploring the thermoelectric properties of a new double transition metal element MXene.

Keywords: double transition metal MXene, first principles, thermoelectric property, lattice thermal conductivity

PACS: 63.20.dk, 65.40.-b, 74.78.-w, 63.22.-m

DOI: [10.7498/aps.73.20240432](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240432)

[†] Corresponding author. E-mail: yaoman@dlut.edu.cn

新型双过渡金属MXene热电输运性能第一性原理计算

黄盛星 陈健 王文菲 王旭东 姚曼

First principle calculation of thermoelectric transport performances of new dual transition metal MXene

Huang Sheng-Xing Chen Jian Wang Wen-Fei Wang Xu-Dong Yao Man

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 146301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240432

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240432>

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

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

第一性原理研究单层Ge₂X₄S₂ (X = P, As)的热电性能

First-principles study of thermoelectric performance of monolayer Ge₂X₄S₂ (X = P, As)

物理学报. 2023, 72(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222244>

In掺杂h-LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h-LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

过渡金属元素掺杂对SmCo₃合金结构和磁性能影响的第一性原理计算

First-principles calculations of structural and magnetic properties of SmCo₃ alloys doped with transition metal elements

物理学报. 2024, 73(3): 037502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231436>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>