

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2022.01.011

MX_n 半导体层状材料层间热电性质预测

肖金¹, 陈敏敏¹, 张丹¹, 崔丽玲¹, 何军¹, 陈灵娜²

(1. 湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007; 2. 南华大学 计算机学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 优质的热电材料要求具有“声子玻璃、电子晶体”特性, 因此, 基于第一性原理计算, 提出在二元 MX_n 半导体层状材料中筛选具有上述特性材料的方法。因层间为范德华作用力, 层状材料中面外方向的晶格热导率都非常低, 是良好的“声子玻璃”材料。而面外方向的电子输运能力与 M 元素和原子距离相关。M 为主族元素时 (例如 SnSe), 因非局域的 p_z 轨道和较小的原子层间距离 (小于 4 Å) 使电子具有良好的层间输运性能。当 M 为过渡金属元素时 (例如 MoS_2), 局域的 d 轨道和较大的阳离子层间距 (大于 6 Å) 使得电子无法在层间传输。通过阳离子 M 的层间距离大小和类型 (主族元素还是过渡金属) 可以对层状材料面外方向的热电性质进行判断, 为筛选出有潜力的高 ZT 热电材料提供理论指导。

关键词: 层状材料; 晶格热导率; 电子输运; 第一性原理

中图分类号: O472⁺.7

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2022)01-0072-12

引文格式: 肖金, 陈敏敏, 张丹, 等. MX_n 半导体层状材料层间热电性质预测 [J]. 湖南工业大学学报, 2022, 36(1): 72-83.

Prediction of Interlayer Thermoelectric Properties of MX_n Semiconductor Layered Materials

XIAO Jin¹, CHEN Minmin¹, ZHANG Dan¹, CUI Liling¹, HE Jun¹, CHEN Lingna²

(1. College of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China

2. Computer School, University of South China, Hengyang Hunan 421001, China)

Abstract: Based on the fact that high quality thermoelectric materials require the combined characteristics of “phonon glass with electronic crystal”, and according to the first principle calculation, a new method has thus been proposed for screening materials with the above characteristics in binary MX_n semiconductor layered materials. Due to the weak van der Waals force between the layers, the lattice thermal conductivity in the out-of-plane direction is very low, making it a good “phonon glass” material, with the electron transport ability in the out-of-plane direction related to the M element and the atomic distance. With M being the main group element (e.g. SnSe), electrons are characterized with a good interlayer transport property due to the non-local p_z orbital and the small interlayer distance (<4 Å). With M being a transition metal element (e.g. MoS_2), the local d orbitals and the large cation-layer spacing (>6 Å) make it impossible for electrons to travel between layers. The thermoelectric properties of the layered material in the out-of-plane direction can be judged by the size and type of the interlayer distance of the cation M (main group element

收稿日期: 2021-02-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11704114); 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ60067, 2020JJ4514); 湖南省教育厅科研基金资助项目 (21B0548, 19B159, 20C0599)

作者简介: 肖金 (1984-), 男, 湖南娄底人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为半导体缺陷物理和低维材料输运性质, E-mail: xiaojin@hut.edu.cn

通信作者: 崔丽玲 (1979-), 女, 河南林州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为纳米与分子电子学, E-mail: 10916@hut.edu.cn

or transition metal), thus providing a theoretical guidance for screening potential high- ZT thermoelectric materials.

Keywords: layered material; lattice thermal conductivity; electronic transport; first principle

1 半导体热电材料及其研究分析

把废弃的热能直接转换成电能, 是缓解能源危机的一种绿色的、可持续发展的方案之一。热电材料利用 Seebeck 效应能够实现热能与电能之间的转换。热电材料的转换效率通常用一个无量纲的 ZT 因子来衡量^[1-4], ZT 定义如下:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{(\kappa_{\text{latt}} + \kappa_e)} T \quad (1)$$

式中: S 为 Seebeck 系数;

σ 为电导率;

κ_{latt} 是晶格热导率;

κ_e 是载流子贡献的热导率;

T 为温度。

载流子贡献的热导率可以被写成 $\kappa_e = L\sigma T$, 其中 L 为洛伦茨系数, 则公式 (1) 可以被写成

$$ZT = \frac{S^2}{\left(LT + \frac{\kappa_{\text{latt}}}{\sigma} \right)} T \quad (2)$$

由式 (2) 所示 ZT 因子的定义公式可以看出, 要提升热电材料的 ZT , 则其晶格热导率 κ_{latt} 要越小越好, 同时其电导率 σ 要越大越好。因此人们选择高性能热电材料的策略之一就是选择晶格热导率非常低的材料, 然后在这些材料里选择电导率较高的材料。将当前常见的热电材料 (如 SnSe、PbSe 等^[5-44]) 的 ZT 、晶格热导率和电子运输性质进行统计后, 绘制成图 1。图 1 中, 圆圈的大小代表目前实验上测得的最高 ZT 值。名字前用 # 标示的代表该材料为层状材料。上标 ^L、^M 和 ^H 均表示测量 ZT 和 κ_{latt} 时的温度 T , 其中 ^L 表示 $T \leq 400$ K, ^M 表示 400 K $< T \leq 800$ K, ^H 表示 $T > 800$ K。// 和 \perp 分别代表层状材料中的面内方向和面外方向。图 1 中 κ_{latt} 和 ZT 的数据参考来源见表 1。图中 MoS_2 和 WSe_2 的晶格热导率数据为第一性原理计算数据。

通常材料的电子运输性能可以用有效质量 m^* 来衡量 (其单位为自由电子质量 m_0 , $1/m^* = \mu/\epsilon\tau$, 其中 μ 为电子迁移率, e 为电子的电量, τ 为弛豫时间)。本研究中热电材料电子运输性能的实验数据参考来源见表 2, 其它材料的数据来源于 TE DESIGN LAB^[43-44]。

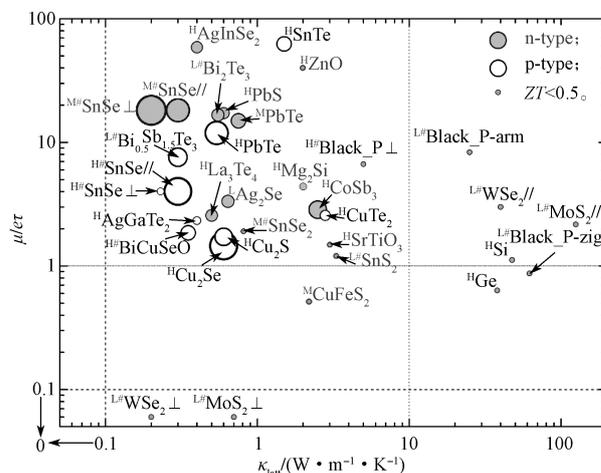


图 1 部分块状热电材料的晶格热导率 (κ_{latt})、电子运输性能 ($\mu/\epsilon\tau$) 和最优化的 ZT 因子

Fig. 1 Lattice thermal conductivity (κ_{latt}) and electron transport properties of bulk thermoelectric materials ($\mu/\epsilon\tau$) with an optimized ZT factor

表 1 常见热电材料的 κ_{latt} 和 ZT 实验数据参考来源

Table 1 References of experimental data for κ_{latt} and ZT of common thermoelectric materials

材料	数据来源	材料	数据来源	材料	数据来源
SnTe	文献 [5]	PbTe	文献 [16-17]	AgInSe ₂	文献 [26]
SnSe	文献 [6-8]	Bi ₂ Te ₃	文献 [18]	La ₃ Te ₄	文献 [27]
SnS	文献 [9]	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	文献 [19]	SnSe ₂	文献 [28]
Cu ₂ S	文献 [10]	BiCuSeO	文献 [20]	SnS ₂	文献 [29]
Cu ₂ Te	文献 [11]	Mg ₂ Si	文献 [21]	Si	文献 [30]
Cu ₂ Se	文献 [12]	SrTiO ₃	文献 [22]	Ge	文献 [30]
CuFeS ₂	文献 [13]	ZnO	文献 [23]	Black_P	文献 [31]
Ag ₂ Se	文献 [14]	CoSb ₃	文献 [24]	(黑磷)	
PbS	文献 [15]	AgGaTe ₂	文献 [25]		

表 2 热电材料电子运输性能的实验数据参考来源

Table 2 References of experimental data for electronic transport performance of thermoelectric materials

材料	数据来源	材料	数据来源	材料	数据来源
Cu ₂ S	文献 [32]	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	文献 [36]	La ₃ Te ₄	文献 [39]
Cu ₂ Te	文献 [33]	BiCuSeO	文献 [37]	Ge	文献 [40]
Ag ₂ Se	文献 [34]	CoSb ₃	文献 [38]	Black_P	文献 [41]
Bi ₂ Te ₃	文献 [35]	Si	文献 [40]	MoS ₂	文献 [42]

从图 1 中可以发现, 目前高 ZT 的热电材料的晶格热导率都低于 $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 同时电子的运输能力 $\mu/\epsilon\tau$ 要大于 1。这说明材料具有较低的晶格热导率和较高的载流子运输能力才能获得高 ZT 。正如

前人提出的“声子玻璃，电子晶体”（phonon-glass electron-crystal）的概念^[3]，即声子传输象玻璃一样（玻璃对声子的传输非常差），而载流子的传输象晶体结构一样。

降低晶格热导率，可以通过削弱声子的传输或者增加声子的散射来实现。通常声子的传输与原子之间的相互作用相关联，如图2所示。而原子之间相互作用的强弱与原子之间的距离（ d ）成正相关性。有研究表明，通过极端高压可以使得 MoS₂ 层与层之间的间距减小，原子的距离接近会导致面外方向的晶格热导率明显增加^[45]。对于共价键体系（原子之间的键长通常小于 3 Å），原子的振动通过共价键在原子之间进行传递。在不考虑声子之间的散射时，其晶格热导率非常大。当原子之间的距离拉大后，原子与原子之间的相互作用会逐渐减弱，这会导致原子的振动在原子之间的传导变弱。因此，在一个体系中，如果存在近邻原子之间的相互作用并非化学键时，这个体系的声子传输将会被严重削弱^[46]，比如多重填充的方钴矿（multiple-filled skutterudites）^[24]、BiCuSeO^[20] 等。这些材料在结构上可以被看成是一维链状或二维层状材料的聚合，链与链和层与层之间没有化学键相连接。实验上测得这些材料的晶格热导率都非常小（小于 $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）^[20, 23, 46]。这说明大的原子距离可以导致很小的晶格热导率。

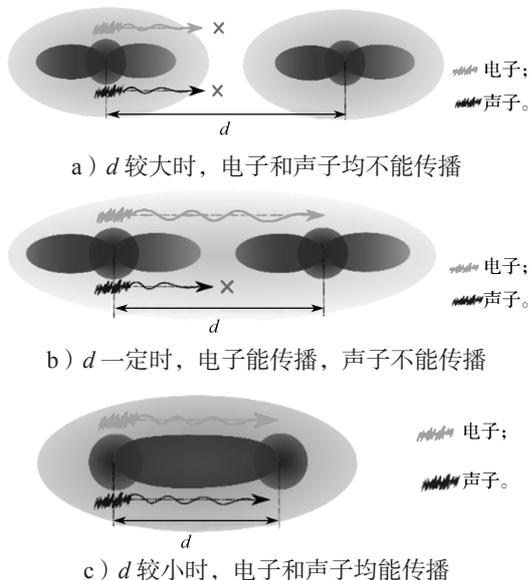


图2 声子和电子在不同原子间距之间的传输示意图

Fig. 2 Schematic diagram of phonons and electrons transports with various atomic distances

为获得高的 ZT 因子，除了低的晶格热导率外，还需要有较为合适的电导率 σ 。若电导率 σ 太大，则总的热导率主要由载流子贡献，比如金属材料。电导率 σ 太小，则材料几乎为绝缘体，也不利于热电之

间的转换。在半导体材料中，由于禁带的存在，载流子的浓度可控且有限。所以半导体的电导率 σ 要比金属的低很多。同时 Seebeck 系数通常在半导体材料中远大于金属材料。因此，高 ZT 因子的热电材料都为半导体材料。在半导体材料中，电子的传输与导带底波函数的延展性相关，如图2所示。波函数的延展性越好则有效质量越小，越有利于电子的传输。导带底通常是由原子轨道的反键态构成。原子之间反键态波函数的交叠也会随着原子距离的增大而削弱。在同一原子内，反键态的波函数空间分布范围通常要比成键态波函数的范围更宽。因此在某一个特定区间的原子距离范围内，原子之间的化学键已经断裂，但是反键态的波函数还是耦合在一起。通常，当原子之间的距离大于 3 Å 时，可以认为化学键是断裂的。例如，在层状材料的黑磷中，其层与层之间的化学键是断裂的，但层与层之间的波函数仍然有交叠，这使得黑磷材料拥有非常好的层间载流子传输能力^[47]。黑磷材料中磷原子之间的平均键长为 2.26 Å，而层间磷原子的最小距离为 3.59 Å。故可以认为声子的传输是处于“短程的”原子间距内（化学键长度范围内），而电子的传输则是“长程的”原子间距内（反键态波函数扩展范围内）。

在二维层状材料的每一层中，原子通过化学键结合在一起，而层与层之间则是通过层间的范德华（van der Waals, vdW）作用力聚合在一起^[48-50]。范德华相互作用力与离子键和共价键不同，这种作用力很微弱，与距离相关，且易被扰动。声子在层状材料里沿面外方向（ z 方向）进行传输时非常困难。理论研究和实验测量都证明了这一点^[31, 51-52]。例如，在黑磷材料中，实验测得其室温下 z 方向的晶格热导率为 $(4.0 \pm 0.5) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，这比面内方向的晶格热导率至少要低一个数量级^[31]。在 WSe₂ 中，其 z 方向的晶格热导率是面内方向晶格热导率的 1/30^[51]。此外，vdW 相互作用可以很方便地进行调控，例如建出 vdW 异质结^[53-56] 和设计不同的层间堆栈结构^[57-61]。实验上通过搭建无序的堆栈方式，使得 WSe₂ 面外方向的晶格热导率下降至 $0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[52]。由于其优越的结构和独特的特性，vdW 耦合的层状材料引起了材料科研工作者们极大的关注^[48-50, 62-63]。在过去几十年里，大量的二维半导体材料被成功制备，例如二硫化过渡金属化合物（transition-metal dichalcogenides, TMDs）^[64-65]、黑磷（black phosphorus, BP）^[66-68]、第四族单硫化物（group-VI monochalcogenides）^[7, 9, 69-70] 等。这些材料不仅在场效应晶体管、光电器件、电催化剂方面有着潜在的应用，而且在热电转换方面拥有巨大

的潜力^[7, 52-56, 62-66, 69-70]。

对于半导体层状材料, 例如 TMDs、BP 和 SnSe 等, 目前的研究主要集中在这些材料的面内热电性质方面^[7, 31, 71-78]。由于很多常见的层状材料中 z 方向的电荷运输能力与面内方向相比相差太远, 因而存在一个误区, 即认为 z 方向的载流子运输能力很差。这导致大家忽略了对层状材料中 z 方向性质的研究。比如, 在 MoS_2 材料中, 其 z 方向的电阻是面内方向电阻的 200 倍以上^[79]。但是在黑磷材料中, 沿 z 方向其能带结构有着非常大的色散关系^[80], 这使得其载流子的有效质量非常小^[81-82]。黑磷中电子 z 方向的有效质量为 $0.12m_0$, 空穴的有效质量为 $0.28m_0$ ^[47]。通常有效质量越小, 越有利于载流子的传输。在低温条件下, 测得黑磷 z 方向的载流子迁移率可以达到 $8.5 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[83]。最近, 在 n 型 SnSe 材料中, 因为三维的电子输运和二维的声子输运共同作用, 使得 z 方向的 ZT 因子非常高, 实验上测得其 ZT 值可以达到 2.8 ± 0.5 (773 K)^[8]。这些例子表明, 半导体层状材料的 z 方向同样具有非常好的热电性质。但是在如此众多的半导体层状材料中, 如何判断材料在 z 方向具有良好的热电性质呢?

本文将重点研究半导体层状材料的面外方向性质, 回答什么样的层状材料具有电子可以传输但是声子的传输被禁止的特性。本课题组的理论研究结果表明, 层状材料面外方向的晶格热导率都非常低。面外方向的电子输运可以分为如下两种类型: 一种为层状材料, 以 SnSe 为代表, 这类材料由于导带底反键波函数在层与层之间有明显的重叠现象, 使得面外方向具有良好的电子传输能力; 另一种为 vdW 材料, 由于其层与层之间没有反键波函数重叠, 使得面外方向的 σ 非常低, 如 MoS_2 晶体。本课题组指出, 在化学式 MX_n 的半导体层状材料中 (M 是阳离子, X 是阴离子), 导带边缘通常由 M 原子贡献。如果 M 是过渡金属, 由于导带底是非常局域的 d 轨道, 不利于电子在 z 方向上的传输, 例如 TMDs。当 M 是主要元素时, 费米面周围的状态是 p_z 轨道, 这些轨道相对于 d 轨道来说要非局域一些, 容易在层与层之间形成重叠。另外, 波函数的交叠与原子之间的距离相关。相邻层之间 M 原子的最小原子间距在脊状结构 (如 GeSe 和 SnSe) 中要比在三明治层状结构中小很多 (如 WSe_2 和 MoS_2)。因此, 局域的 d 轨道和大的原子间距是 vdW 层状材料在 z 方向的电子输运能力差的主要原因。而非局域的 p_z 轨道和合适的原子间距, 会使得层状材料在 z 方向有着较好的电子输运能力。低的热导率和高电子输运能力使得层状材料在

面外方向具有更好的热电性能。课题组的研究结果可以为在层状材料中选择出优异热电性能的材料提供指导。

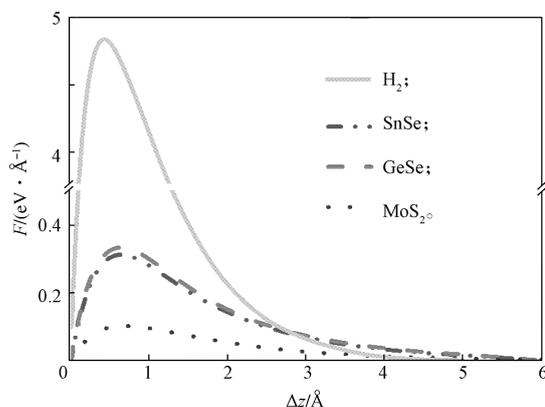
2 研究方法

原子结构优化和电子性质的计算都是基于第一性原理的密度泛函理论。交换关联函数采用的是广义梯度近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法。平面波的截断能设定为 500 eV。计算过程中的收敛精度设定为所有原子受到的力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 同时能量的变化量小于 10^{-5} eV 。计算过程中采用的是周期性边界条件。使用 Monkhorst-Pack 网格方法对布里渊区进行取样, 网格大小设定为 $11 \times 11 \times 3$ 。对于范德华作用力的修正采用 optB86b-vdW 方法^[84]。通过结构优化后, GeSe 的晶格常量 (a, b, c) 为 3.890, 4.466, 10.986 \AA ; SnSe 的晶格常量为 4.163, 4.475, 11.587 \AA 。对于 MoS_2 和 WSe_2 , 前者的晶格常量 $a=b=3.152 \text{\AA}$, $c=12.360 \text{\AA}$; 后者为 $a=b=3.280 \text{\AA}$, $c=12.958 \text{\AA}$ 。所有计算得到的晶格常量与以前论文中报道的结果是一致的^[85-87]。晶格热导率通过 phono3py 程序^[88] 计算获得。计算中采用结构为 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞。热电因子 ZT 的计算中, Seebeck 系数采用 BoltZTraP 程序^[89] 计算获得。

3 计算结果与讨论

3.1 面外方向的晶格热导率

首先以 SnSe、GeSe 和 MoS_2 为例, 计算层间的相互作用力与层间距的关系。通过计算不同层间距下体系的总能, 把体系总能对层间距的一阶导数定义为层间的相互作用力 ($F=dE/dz$)。作为参考, 同时计算了氢分子体系中 H 原子之间的作用力。所得结果如图 3a 所示。



a) 第一性原理计算预测 SnSe、GeSe 和 MoS_2 中 z 方向的作用力与层间距离变化 (Δz) 关系曲线

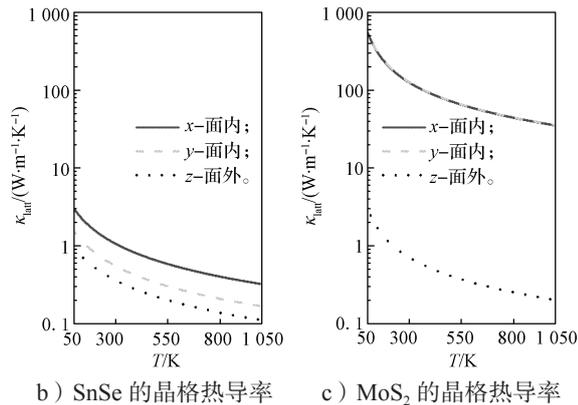


图3 层状材料中声子在外方向(z 方向)的传输能力
Fig. 3 Transmission capability of phonons in the out-of-plane direction (z direction) in layered materials

从图3a中可看出:1)随着层间距 Δz 的增大(对于 H_2 则是原子距离),层间的相互作用力迅速衰减;2)层状材料中的层间相互作用力明显要比 H_2 分子中H原子之间的作用力微弱,因为前者是vdW相互作用力,而后者是共价键。作用力的强弱决定着声子传输的能力。利用有限位移方法获得力学常数,通过基于线性声子玻尔兹曼输运方程的phono3py程序包^[88]获得材料的晶格热导率。SnSe和 MoS_2 的晶格热导率如图3b所示。由图3b可以看到,无论是SnSe还是 MoS_2 ,面外方向(z 方向)的晶格热导率是3个方向中最小的。同时 z 方向的晶格热导率的绝对值都很低,在300 K时,SnSe和 MoS_2 的晶格热导率分别为 $0.37, 0.34 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。对于其它层状材料(如 $SnSe_2, GeSe, SnS_2$ 等)都有相同的结论(部分层状材料在300 K下的晶格热导率如表3所示),这主要是材料面外方向的相互作用力是范德华作用力,而面内方向则是由作用力更强的共价键彼此相连。

表3 部分层状材料在300 K下的晶格热导率

Table 3 Lattice thermal conductivity of layered materials at 300 K $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

材料	x	y	z
BP	20.30	7.73	2.03
GeSe	6.60	3.74	1.87
SnSe	1.08	0.56	0.37
SnS_2	18.83	18.83	0.29
$SnSe_2$	3.90	3.90	0.28
MoS_2	32.75	28.52	0.34
WSe_2	31.49	34.96	0.12
Bi_2Se_3	1.74	1.74	0.02
TiS_3	4.22	7.48	0.07

随着层间距的增大,面外方向的晶格热导率随之降低。例如,SnSe中层间距增加 0.25 \AA 和 0.50 \AA 时,300 K下材料 z 方向的晶格热导率分别下降到0.19,

$0.11 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。上述计算结果充分说明,层状材料在面外方向非常符合“声子玻璃”的特征。那么在层状材料中能否找到“电子晶体”特征,这是确定高 ZT 热电材料的关键。

3.2 面外方向的电子迁移率

以SnSe、GeSe和 MoS_2 为例,图4给出了这3种材料 z 方向的电子迁移率随着层间距增大时的变化曲线。采用公式 $\mu = e\tau/m^*$ 计算材料 z 方向的电子迁移率,电子的有效质量 m^* 是基于 Γ - Z 方向导带底的能带结构进行拟合获得的。这里将弛豫时间设定为 $\tau = 1 \times 10^{-14} s$ 。从图4中可以看到,电子的载流子迁移率随 Δz 的增大而减小,这说明层间距越大越不利于电子在 z 方向的传输。另外,这3种材料的载流子迁移率可以明显分为两种不同情况:一种具有非常大的电子迁移率,如SnSe和GeSe;另一种的电子迁移率几乎为0,如 MoS_2 。

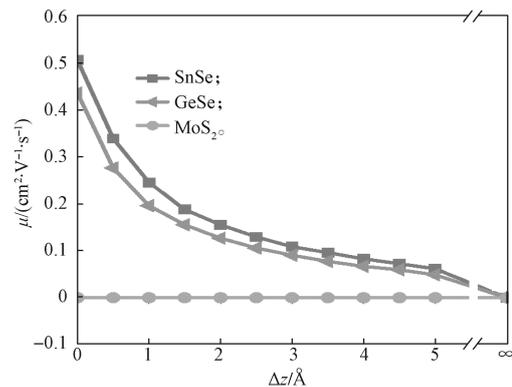
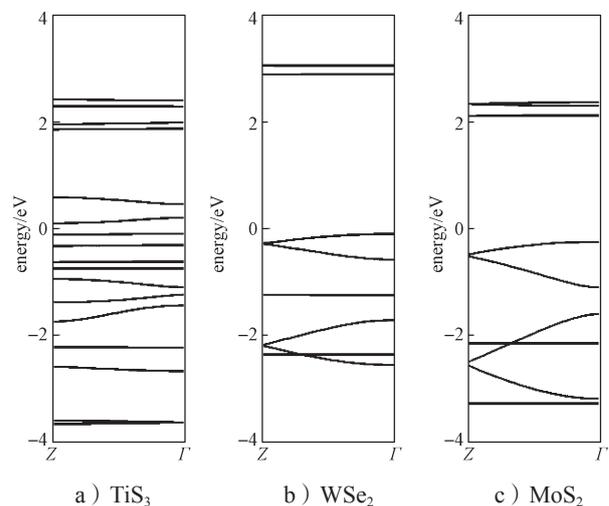


图4 层状材料面外方向的电子迁移率与层间距的关系曲线

Fig. 4 Relation curves between out-of-plane electron mobility and layer spacing of layered materials

课题组进一步计算了其他层状材料面外方向的能带结构(图5)和电子有效质量(见表4)。



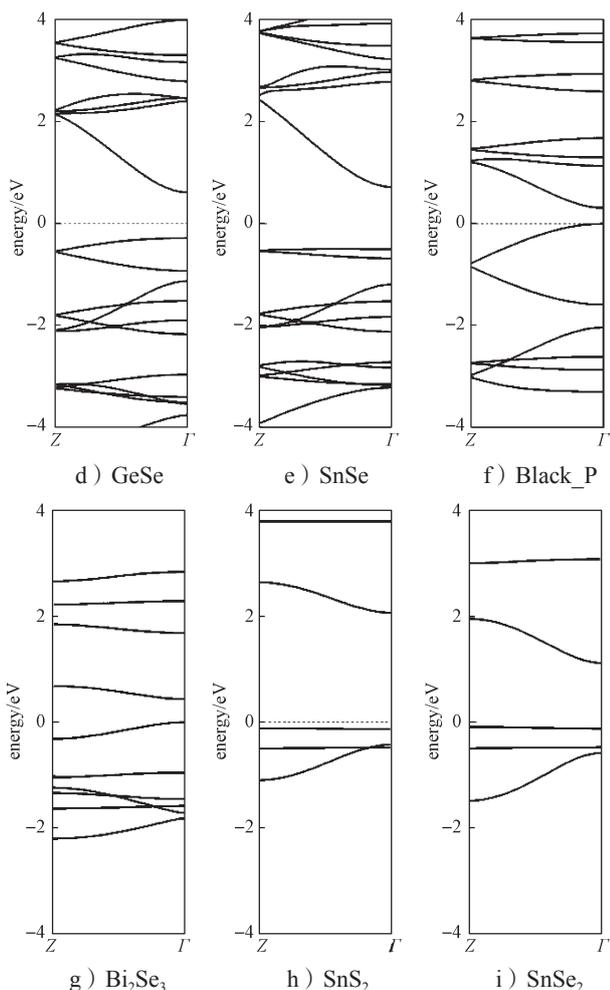


图 5 部分层状材料面外方向 ($Z-\Gamma$) 的能带结构示意图

Fig. 5 Schematic diagram of band spectrum along $Z-\Gamma$ of some layered materials

从图 5 所示层状材料面外方向的能带结构图中可以看出, 在 $Z-\Gamma$ 方向 (面外方向), TiS_3 、 WSe_2 和 MoS_2 材料的导带底基本上是水平能带, 说明沿面外方向没有导带、没有色散关系, 其导带底的波函数在层间是孤立的。水平的能带使得电子的有效质量非常大, 电子在层间的传输只能通过跳跃进行, 这极大地限制了电子在层间的传输能力。而 $SnSe$ 和 $GeSe$ 材料在面外方向的导带有非常大的能量色散关系, 这使得电子的有效质量非常小。大的色散关系表明导带底波函数在层间有交叠, 其分布类似于晶体材料。因而在 $SnSe$ 和 $GeSe$ 材料中, 电子在层间的传输具有晶体特征。

基于上述分析, 可以根据电子在面外方向的传输性质好坏将层状材料分成两类: 一类是具有良好层间电子运输的层状材料, 如 $SnSe$ 和 $GeSe$ 等; 另一类是电子在层间运输能量差的 vdW 层状材料, 如 MoS_2 和 WSe_2 等。

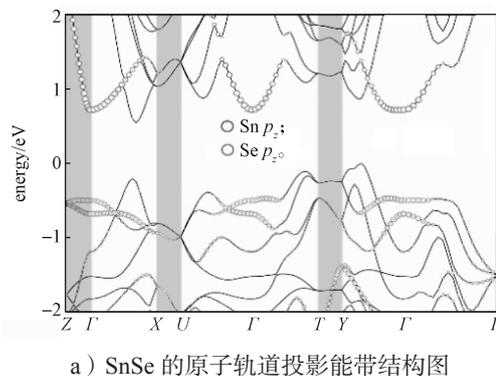
表 4 部分层状材料中沿面外方向 ($Z-\Gamma$) 的电子有效质量
Table 4 Effective mass (m^*) of electron along $Z-\Gamma$ of partial layered materials

材料	电子有效质量 / m_0	材料	电子有效质量 / m_0
黑磷	0.126(0.128 ^a)	GeSe	0.081
MoS_2	—	Bi_2Se_3	0.428
$SnSe$	0.078	SnS_2	0.451
TiS_3	2.767	$SnSe_2$	0.257(0.4 ± 0.2) ^b
WSe_2	—		

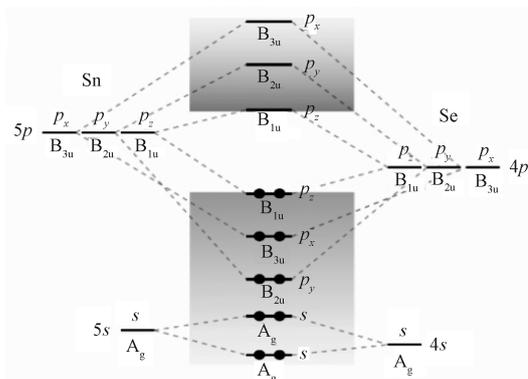
注: ^a 实验测量数据, 来源于文献 [47]; ^b 实验测量数据, 来源于文献 [90]。

3.3 原子轨道耦合分析

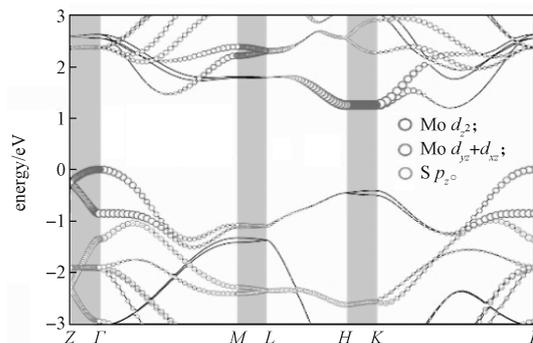
接下来从原子轨道和原子结构方面分析为什么层状材料具有良好的 z 方向电子输运性质。图 6 所示为 $SnSe$ 和 MoS_2 的投影能带结构和原子轨道耦合示意图。



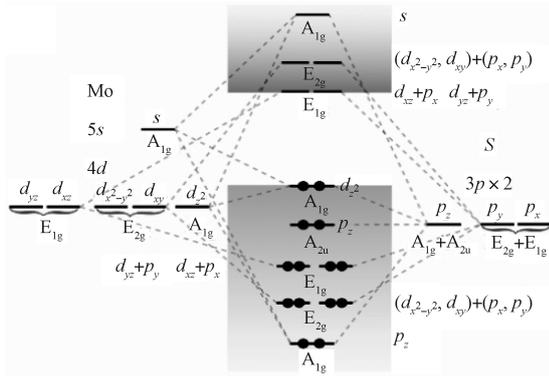
a) SnSe 的原子轨道投影能带结构图



b) SnSe 的原子轨道耦合示意图



c) MoS_2 的原子轨道投影能带结构图

d) MoS₂ 的原子轨道耦合示意图图6 SnSe 和 MoS₂ 的投影能带结构和原子轨道耦合示意图Fig. 6 Schematic diagram of projected band structures and orbital coupling of SnSe and MoS₂

从图 6a 和 6c 所示能带带边的原子轨道贡献中可以看出, 在 SnSe 中 Γ -Z 的导带底 (conduction band minimum, CBM) 态是由 Sn 原子的 p_z 轨道组成, 而在 MoS₂ 中, CBM 态主要是由 Mo 原子的 d 轨道组成。图 6b 和 6d 是原子轨道耦合示意图。通过分析材料的对称性解释能带边缘 (CBM 和 VBM——valence band maximum) 态的来源。对于层状材料, 费米面附近的态会受到层间耦合的影响^[91-92], 但是所有的化学键都位于层内, 层间没有化学键, 因此原子之间的轨道耦合在块体结构和单层结构下是一致的。

对于 SnSe 材料, 块体 SnSe 的一个原胞里包括了 4 个 Sn 原子和 4 个 Se 原子, 其点群为 D_{2h}。单层的 SnSe 的点群为 C_{2v}。SnSe 中阴离子 (Se) 数和阳离子 (Sn) 数的比例为 1:1。所以原子轨道耦合示意图中 (图 6b), 只考虑一个 Sn 原子的轨道与 1 个 Se 原子的轨道耦合。Sn 和 Se 原子的价电子分别为 $5s^25p^2$ 和 $4s^24p^2$ 。在 D_{2h} 点群下, s 轨道的对称性表示为 A_g, 3 个 p 轨道的对称性分别表示为 B_{3u}、B_{2u} 和 B_{1u}。Sn 原子的 $5s$ 轨道和 Se 原子的 $4s$ 轨道耦合, 形成两个电子完全占据的 A_g 轨道, 且远离费米能级。3 个 p 轨道中 B_{1u} 轨道的耦合相对较弱, 使得它的成键态为 VBM, 而反键态则为 CBM。从 VBM 往能量低处去, 依次为 p_x 和 p_y 轨道。从 CBM 往能量高处去, 则依次为 p_y 和 p_x 轨道。在 C_{2v} 点群下的情况和 D_{2h} 点群下的情况完全一致。在 SnSe 中, Sn 原子中的两个电子被 Se 原子夺走, 所以满带的轨道主要表现为 Se 提供, 而空带则主要是 Sn 原子提供。

对于 MoS₂, 这里只讨论 Γ 点的对称性。块体材料 MoS₂ 的原胞里包括 2 个 Mo 原子和 4 个 S 原子, 其点群为 D_{6h}。单层 MoS₂ 的点群为 D_{3h}。MoS₂ 中阳离子 (Mo) 数与阴离子 (S) 数的比例为 1:2, 所以

原子轨道耦合示意图中为 1 个 Mo 原子与 2 个 S 原子耦合。Mo 原子和 S 原子的价电子分别为 $4d^55s^1$ 和 $3s^23p^4$ 。在 MoS₂ 中 S 原子的 s 轨道很深, 基本上只在 S 原子附近, 没有参与轨道的耦合, 所以在轨道示意图 (图 6d) 中没有给出。在 D_{6h} 点群下, Mo 原子的 s 轨道的对称性表示为 A_{1g}, 原本 5 重简并的 d 轨道劈裂成 3 组: 单重简并的 A_{1g} (d_{z^2})、两重简并的 E_{1g} (d_{xz} 和 d_{yz}), 以及两重简并的 E_{2g} (d_{xz} 和 $d_{x^2-y^2}$)。S 原子原本 3 重简并的 p 轨道也分裂成两组, 同时由于是两个 S 原子, 所以每组其对称性表示都有两个。S 原子 p_z 的对称性表示为 A_{1g}+A_{2u}, p_x 和 p_y 轨道的对称性表示为 E_{2g}+E_{1g}。Mo 原子的 $5s$ 、 d_{z^2} 轨道与其中一个 S 原子的 p_z 有相同的对称性表示, 这 3 个轨道耦合使得 d_{z^2} 轨道处于 VBM。没有成键的 A_{2u} (另一个 S 的 p_z 轨道) 紧随其后。E_{1g} 轨道耦合相对于 E_{2g} 轨道耦合要弱一些。所以在 A_{2u} 中, 能量低一点的是 E_{1g} 轨道 (d_{xz} 与 p_x 耦合、 d_{yz} 与 p_y 耦合)。比 E_{1g} 轨道更低的则是 E_{2g} 轨道 (d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 与 p_x 和 p_y 轨道耦合)。而对于空带, 能量最低的是 E_{1g} 轨道 (d_{xz} 与 p_x 耦合、 d_{yz} 与 p_y 轨道耦合), 其次为 E_{2g} 轨道 (d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 与 p_x 和 p_y 轨道的耦合)。所以 CBM 为 E_{1g} 轨道。对于单层的 MoS₂, 其能带带边成分构成与块体结构一致, 其轨道耦合也相同。其他高对称点下, MoS₂ 中 CBM 也都是由 Mo 原子的 d 轨道构成。

由于 CBM 态的构成成分不同, 导致了 SnSe 和 MoS₂ 在 z 方向的电子性质不同。在 SnSe 中, CBM 为 Sn 原子的 p_z 轨道, 该轨道在空间上的分布成 8 字形, 且垂直于原子层面。这有利于相邻两层中的 p_z 轨道形成交叠。在 MoS₂ 中, CBM 由 d 轨道构成, d 轨道相对于 p 轨道来说, 其电荷分布要局域很多。所以在相同的原子距离条件下, MoS₂ 相比于 SnSe 来说难以形成层间的波函数交叠。从原子结构上看, SnSe 是一种脊状结构, Sn 原子位于每一个 SnSe 子层的表面。相邻的 SnSe 层中 Sn 原子之间的最短距离 (d_{M-M}) 为 3.66 Å。这个数值比 SnSe 中 Sn—Se 键的平均键长 2.78 Å 要稍微长一些。扩展的 p_z 轨道加上较小的原子距离, 使得波函数在 SnSe 的层间有交叠。而在 MoS₂ 中, Γ -Z 的 CBM 态是由 Mo 原子的 d_{xz} 和 d_{yz} 构成, H-K 的 CBM 态是由 d_{z^2} 轨道构成。虽然这些轨道的空间分布都有指向面外方向的分量, 但是 d 轨道相对 p 轨道来说其局域性要强很多。同时, MoS₂ 的原子结构是三明治结构, Mo 原子被上下两个 S 原子层夹在中间。这种结构阻碍了 Mo 原子 d 轨

道在层间交叠。相邻层 Mo 原子之间的最小距离 $d_{\text{M-M}}$ 达到了 6.78 \AA , 约为 MoS_2 中 Mo-S 平均键长 (2.41 \AA) 的 2.8 倍。局域的 d 轨道以及很大的空间距离, 使得波函数不能够在 MoS_2 中形成层间交叠。这符合图 2 中提出的物理模型。SnSe 有合适的 $d_{\text{M-M}}$, 使得它在 z 方向能够传输电子。而 MoS_2 有更大的 $d_{\text{M-M}}$, 使其不能在 z 方向传输电子。如果把 SnSe 的层间距拉大, 则 SnSe 在 z 方向的电子传输能力会随距离的增大而衰弱。通过计算发现, 当 $\Delta z=3 \text{ \AA}$ 时, SnSe 中的 $d_{\text{M-M}}$ 数值和 MoS_2 体系中的差不多, Γ -Z 的 CBM 态也趋近于水平能带。经理论计算, 得到 $\Delta z=3 \text{ \AA}$ 时电子载流子迁移率是 $\Delta z=0 \text{ \AA}$ 时的数据的 1/5。可见, 在 $\Delta z=3 \text{ \AA}$ 时的 SnSe 已经和 MoS_2 体系的性质接近。这种随 Δz 增大的变化趋势和图 2 中提出的物理模型非常吻合。

3.4 结果讨论

对于二元 MX_2 层状材料, 由于超低的晶格热导率和可观的电子迁移率, 这类材料在 z 方向具有良好的热电性质。目前, 大量的层状材料被发现或被制备出来^[50]。可以将阳离子之间的原子距离和类型作为一个非常有用的划分这些层状材料的参数。 MoS_2 是二硫化过渡金属化合物 MX_2 (M 为 Mo、W, X 为 S、Se) 中的一员。半导体 TMDs 材料都具有相似的原子结构和电子结构^[93]。在所有的半导体 TMDs 材料中, 阳离子之间的 $d_{\text{M-M}}$ 都要大于 6 \AA 。例如在 WSe_2 中, W 原子之间的 $d_{\text{M-M}}$ 达到了 7.80 \AA 。大的 $d_{\text{M-M}}$ 使得 TMDs 材料在 z 方向的电子传输很弱。SnSe 和 GeSe 是第四族单硫化物的 MX (M 为 Ge、Sn, X 为 S、Se) 中的一员^[94]。这些材料的结构和电子性质都类似^[95], 它们的阳离子 $d_{\text{M-M}}$ 都在 4 \AA 以内, 如 GeSe 和 SnSe 的 $d_{\text{M-M}}$ 分别为 3.46 \AA 和 3.66 \AA , 因此这类材料都可以划归于层状材料。最近的研究结果表明, 人为增大 SnSe 材料的层间距离会导致波函数层间交叠消失, 使得电子层间传输性能急剧削弱^[96]。随着材料中元素原子序数的增大, p_z 轨道会更加拓展, 也越有利于波函数在层间形成交叠, 从而导致电子在 z 方向的传输越顺畅。例如, SnSe 的 z 方向电子迁移率就高于 GeSe 的。同时, 原子序数增大使得原子质量更大, 而大的原子质量会阻碍声子的传播, 使得晶格的热导率更低^[97-98]。课题组计算得到的 300 K 下 z 方向的晶格热导率从 SnSe、GeSe 到黑磷是依次升高的。SnSe、GeSe 和黑磷这 3 种材料的原子结构相同, 原子的质量是依次减轻的。因此, 要选取好的热电性质的半导体层状材料, 要求 M 和 X 越靠近元素周期表底部越好。通过第一性原理计算了几种层状材料面

外方向随 T 变化的 ZT 因子, 所得结果如图 7 所示。

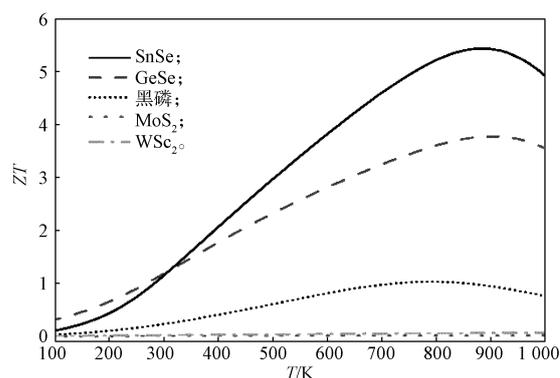


图 7 几种层状材料面外方向的 ZT 因子随 T 的变化曲线

Fig. 7 Variation curves of ZT factor with T in out-of-plane direction of several layered materials

从图 7 中可以看出, 同一温度下, SnSe 和 GeSe 材料面外方向的 ZT 值明显要高于黑磷、 MoS_2 和 WSe_2 的。这表明当材料原子结构相同时, 元素质量越大, ZT 越高 (SnSe 大于 GeSe)。

4 结语

本文提出了一个关于电子和声子的传输与原子距离间的关系模型。电子和声子的传输都随着原子间距的增大而衰弱, 但声子传输衰弱得较快, 而电子传输衰弱得相对要慢。在层状材料中, 层与层之间是非常微弱的范德华作用力, 这使得面外方向的晶格热导率非常低。两种非常典型的二元半导体层状材料 (SnSe 和 MoS_2) 的晶格热导率和电子结构计算结果表明, 层状材料中面外方向 (z 方向) 的晶格热导率非常小, 是 3 个方向中最低的。在 SnSe 和 MoS_2 中, 声子在 z 方向的运输能力相当, 但电子在 z 方向的运输能力存在较大差别, SnSe 的运输能力明显强于 MoS_2 。在 SnSe 中, CBM 的态由 Sn 原子的 p_z 轨道贡献, 该轨道的电荷分布平行于 z 方向。同时, 在 SnSe 中, 层间 Sn 原子的最小距离小于 4 \AA 。小的原子距离使得 Sn 原子的 p_z 轨道能够在层与层之间产生交叠, 为电子在面外方向的传输提供通道。而在 MoS_2 中, CBM 态是由局域的 d 轨道构成。同时 Mo 原子的层间距离很大 (超过了 6 \AA), 使得 CBM 的态局域在层内。因此, 可将 CBM 态在层间有交叠的层状材料称之为层状材料。这类材料在声子传输上呈现二维特性, 而在电子传输上表现为三维特性。因而, 半导体层状材料, 如 SnSe、GeSe 等, 在 z 方向具有超低的晶格热导率和可观的电子运输能力, 是非常合适的高性能热电材料候选者。

参考文献:

- [1] HEREMANS J P, DRESSELHAUS M S, BELL L E, et al. When Thermoelectrics Reached the Nanoscale[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(7): 471-473.
- [2] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent Advances in High-Performance Bulk Thermoelectric Materials[J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(6): 379-415.
- [3] ALAM H, RAMAKRISHNA S. A Review on the Enhancement of Figure of Merit from Bulk to Nano-Thermoelectric Materials[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 190-212.
- [4] TAN G J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12123-12149.
- [5] ZHAO L D, ZHANG X, WU H, et al. Enhanced Thermoelectric Properties in the Counter-Doped SnTe System with Strained Endotaxial SrTe[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2366-2373.
- [6] DUONG A T, NGUYEN V Q, DUVJIR G, et al. Achieving $ZT=2.2$ with Bi-Doped n-Type SnSe Single Crystals[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13713.
- [7] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y S, et al. Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals[J]. *Nature*, 2014, 508: 373-377.
- [8] CHANG C, WU M, HE D, et al. 3D Charge and 2D Phonon Transports Leading to High Out-of-Plane ZT in n-Type SnSe Crystals[J]. *Science*, 2018, 360: 778-783.
- [9] TAN Q, ZHAO L D, LI J F, et al. Thermoelectrics with Earth Abundant Elements: Low Thermal Conductivity and High Thermopower in Doped SnS[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(41): 17302-17306.
- [10] HE Y, DAY T, ZHANG T S, et al. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(23): 3974-3978.
- [11] BALLIKAYA S, CHI H, SALVADOR J R, et al. Thermoelectric Properties of Ag-Doped Cu_2Se and Cu_2Te [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(40): 12478.
- [12] ZHONG B, ZHANG Y, LI W Q, et al. High Superiorionic Conduction Arising from Aligned Large Lamellae and Large Figure of Merit in Bulk $\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.02}\text{Se}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(12): 123902.
- [13] XIE H Y, SU X L, ZHENG G, et al. The Role of Zn in Chalcopyrite CuFeS_2 : Enhanced Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ with in Situ Nanoprecipitates[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(3): 1601299.
- [14] PEREZ-TABORDA J A, CABALLERO-CALERO O, VERA-LONDONO L, et al. High Thermoelectric ZT in n-Type Silver Selenide Films at Room Temperature[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(8): 1702024.
- [15] ZHAO L D, LO S H, HE J, et al. High Performance Thermoelectrics from Earth-Abundant Materials: Enhanced Figure of Merit in PbS by Second Phase Nanostructures[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(50): 20476-20487.
- [16] BISWAS K, HE J Q, BLUM I D, et al. High-Performance Bulk Thermoelectrics with All-Scale Hierarchical Architectures[J]. *Nature*, 2012, 489: 414-418.
- [17] LALONDE A D, PEI Y Z, SNYDER G J. Reevaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as High Performance n-Type Thermoelectric Material[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(6): 2090.
- [18] HU L P, WU H J, ZHU T J, et al. Tuning Multiscale Microstructures to Enhance Thermoelectric Performance of n-Type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500411.
- [19] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics[J]. *Science*, 2015, 348: 109-114.
- [20] PEI Y L, WU H J, WU D, et al. High Thermoelectric Performance Realized in a BiCuSeO System by Improving Carrier Mobility Through 3D Modulation Doping[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(39): 13902-13908.
- [21] MUTHIAH S, SIVAI AH B, GAHTORI B, et al. Double-Doping Approach to Enhancing the Thermoelectric Figure-of-Merit of n-Type Mg_2Si Synthesized by Use of Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(6): 2035-2039.
- [22] ZHANG B Y, WANG J, ZOU T, et al. High Thermoelectric Performance of Nb-Doped SrTiO_3 Bulk Materials with Different Doping Levels[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3: 11406-11411.
- [23] JOOD P, MEHTA R J, ZHANG Y, et al. Al-Doped Zinc Oxide Nanocomposites with Enhanced Thermoelectric Properties[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4337-4342.
- [24] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit Through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(20): 7837-7846.
- [25] YUSUFU A, KUROSAKI K, KOSUGA A, et al.

- Thermoelectric Properties of $\text{Ag}_{1-x}\text{GaTe}_2$ with Chalcopyrite Structure[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(6): 061902.
- [26] QIU P F, QIN Y T, ZHANG Q H, et al. Intrinsically High Thermoelectric Performance in AgInSe_2 n-Type Diamond-Like Compounds[J]. Advanced Science, 2018, 5(3): 1700727.
- [27] MAY A F, FLEURIAL J P, SNYDER G J. Thermoelectric Performance of Lanthanum Telluride Produced via Mechanical Alloying[J]. Physical Review B, 2008, 78(12): 125205.
- [28] LI F, ZHENG Z H, LI Y W, et al. Ag-Doped SnSe_2 as a Promising Mid-Temperature Thermoelectric Material[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(17): 10506–10516.
- [29] LEE M J, AHN J H, SUNG J H, et al. Thermoelectric Materials by Using Two-Dimensional Materials with Negative Correlation Between Electrical and Thermal Conductivity[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12011.
- [30] YONENAGA I, AKASHI T, GOTO T. Thermal and Electrical Properties of Czochralski Grown GeSi Single Crystals[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62(7): 1313–1317.
- [31] JANG H, WOOD J D, RYDER C R, et al. Anisotropic Thermal Conductivity of Exfoliated Black Phosphorus[J]. Advanced Materials, 2015, 27(48): 8017–8022.
- [32] ABDULLAEV G B, ALIYAROVA Z A, ZAMANOVA E H, et al. Investigation of the Electric Properties of Cu_2S Single Crystals[J]. Physica Status Solidi(b), 1968, 26(1): 65–68.
- [33] MANSOUR B A, FARAG B S, KHODIER S A. Transport Properties and Band Structure of Non-Stoichiometric Cu_{2-x}Te [J]. Thin Solid Films, 1994, 247(1): 112–119.
- [34] FANG C M, DE GROOT R A, WIEGERS G A. Ab Initio Band Structure Calculations of the Low-Temperature Phases of Ag_2Se , Ag_2Te and Ag_3AuSe_2 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, 63(3): 457–464.
- [35] KÖHLER H. Non-Parabolic $E(k)$ Relation of the Lowest Conduction Band in Bi_2Te_3 [J]. Physica Status Solidi (b), 1976, 73(1): 95–104.
- [36] STORDEUR M, STÖLZER M, SOBOTTA H, et al. Investigation of the Valence Band Structure of Thermoelectric $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Single Crystals[J]. Physica Status Solidi (b), 1988, 150(1): 165–176.
- [37] PEI Y L, HE J Q, LI J F, et al. High Thermoelectric Performance of Oxyselenides: Intrinsically Low Thermal Conductivity of Ca-Doped BiCuSeO [J]. NPG Asia Materials, 2013, 5(5): e47.
- [38] SOFO J O, MAHAN G D. Electronic Structure of CoSb_3 : a Narrow-Band-Gap Semiconductor[J]. Physical Review B, 1998, 58(23): 15620–15623.
- [39] MAY A F, SINGH D J, SNYDER G J. Influence of Band Structure on the Large Thermoelectric Performance of Lanthanum Telluride[J]. Physical Review B, 2009, 79(15): 153101.
- [40] BOYKIN T B, KLIMECK G, OYAFUSO F. Valence Band Effective-Mass Expressions in the $sp^3d^5s^*$ Empirical Tight-Binding Model Applied to a Si and Ge Parametrization[J]. Physical Review B, 2004, 69(11): 115201.
- [41] QIAO J S, KONG X H, HU Z X, et al. High-Mobility Transport Anisotropy and Linear Dichroism in Few-Layer Black Phosphorus[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4475.
- [42] CAI Y, ZHANG G, ZHANG Y W. Polarity-Reversed Robust Carrier Mobility in Monolayer MoS_2 Nanoribbons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(17), 6269–6275.
- [43] GORAI P, GAO D F, ORTIZ B, et al. TE Design Lab: a Virtual Laboratory for Thermoelectric Material Design[J]. Computational Materials Science, 2016, 112: 368–376.
- [44] YAN J, GORAI P, ORTIZ B, et al. Material Descriptors for Predicting Thermoelectric Performance[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(3): 983–994.
- [45] MENG X, PANDEY T, JEONG J, et al. Thermal Conductivity Enhancement in MoS_2 Under Extreme Strain[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(15): 155901.
- [46] GIBSON Q D, ZHAO T, DANIELS L M, et al. Low Thermal Conductivity in a Modular Inorganic Material with Bonding Anisotropy and Mismatch[J]. Science, 2021, 373 (6558): 1017–1022.
- [47] NARITA S I, TERADA S I, MORI S, et al. Far-Infrared Cyclotron Resonance Absorptions in Black Phosphorus Single Crystals[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1983, 52(10): 3544–3553.
- [48] NOVOSELOV K S, MISHCHENKO A, CARVALHO A, et al. 2D Materials and van Der Waals Heterostructures[J]. Science, 2016, 353: aac9439.
- [49] FERRARI A C, BONACCORSO F, FALKO V, et al. Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems[J]. Nanoscale, 2015, 7(11): 4598–4810.
- [50] HONG H, LIU C, CAO T, et al. Interfacial Engineering of van Der Waals Coupled 2D Layered Materials[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(9): 1601054.

- [51] MAVROKEFALOS A, NGUYEN N T, PETTES M T, et al. In-Plane Thermal Conductivity of Disordered Layered WSe_2 and $(\text{W})_x(\text{WSe}_2)_y$ Superlattice Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(17): 171912.
- [52] CHIRITESCU C, CAHILL D G, NGUYEN N, et al. Ultralow Thermal Conductivity in Disordered, Layered WSe_2 Crystals[J]. *Science*, 2007, 315: 351–353.
- [53] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van Der Waals Heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499: 419–425.
- [54] SANCHEZ O L, OVCHINNIKOV D, MISRA S, et al. Valley Polarization by Spin Injection in a Light-Emitting van Der Waals Heterojunction[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(9): 5792–5797.
- [55] WANG X, WENG Q H, YANG Y J, et al. Hybrid Two-Dimensional Materials in Rechargeable Battery Applications and Their Microscopic Mechanisms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4042–4073.
- [56] KOPPENS F H L, MUELLER T, AVOURIS P, et al. Photodetectors Based on Graphene, Other Two-Dimensional Materials and Hybrid Systems[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 780–793.
- [57] LI G H, LUICAN A, LOPES DOS SANTOS J M B, et al. Observation of van Hove Singularities in Twisted Graphene Layers[J]. *Nature Physics*, 2010, 6(2): 109–113.
- [58] LIU K H, ZHANG L M, CAO T, et al. Evolution of Interlayer Coupling in Twisted Molybdenum Disulfide Bilayers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4966.
- [59] ZHANG H, XIA C X, ZHAO X, et al. Tunable Electronic Structures in the Two-Dimension SnX_2 (X=S and Se) Nanosheets by Stacking Effects[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 1200–1206.
- [60] JIANG T, LIU H R, HUANG D, et al. Valley and Band Structure Engineering of Folded MoS_2 Bilayers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(10): 825–829.
- [61] PONOMARENKO L A, GORBACHEV R V, YU G L, et al. Cloning of Dirac Fermions in Graphene Superlattices[J]. *Nature*, 2013, 497: 594–597.
- [62] XIA C X, LI J B. Recent Advances in Optoelectronic Properties and Applications of Two-Dimensional Metal Chalcogenides[J]. *Journal of Semiconductors*, 2016, 37(5): 051001.
- [63] XU Y, CHENG C, DU S C, et al. Contacts Between Two-and Three-Dimensional Materials: Ohmic, Schottky, and p–N Heterojunctions[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(5): 4895–4919.
- [64] WANG Q H, KALANTAR-ZADEH K, KIS A, et al. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(11): 699–712.
- [65] WANG H T, YUAN H T, HONG S S, et al. Physical and Chemical Tuning of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(9): 2664–2680.
- [66] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black Phosphorus Field-Effect Transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372–377.
- [67] LIU H, NEAL A T, ZHU Z, et al. Phosphorene: an Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033–4041.
- [68] KÖPF M, ECKSTEIN N, PFISTER D, et al. Access and in Situ Growth of Phosphorene-Precursor Black Phosphorus[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 405: 6–10.
- [69] LU Q, WU M, WU D, et al. Unexpected Large Hole Effective Masses in SnSe Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(11): 116401.
- [70] CHANG K, LIU J, LIN H, et al. Discovery of Robust In-Plane Ferroelectricity in Atomic-Thick SnTe[J]. *Science*, 2016, 353(6296): 274–278.
- [71] LUO Z, MAASSEN J, DENG Y X, et al. Anisotropic In-Plane Thermal Conductivity Observed in Few-Layer Black Phosphorus[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8572.
- [72] SHAFIQUE A, SAMAD A, SHIN Y H. Ultra Low Lattice Thermal Conductivity and High Carrier Mobility of Monolayer SnS_2 and SnSe_2 : a First Principles Study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(31): 20677–20683.
- [73] PENG B, ZHANG H, SHAO H Z, et al. Towards Intrinsic Phonon Transport in Single-Layer MoS_2 [J]. *Annalen Der Physik*, 2016, 528(6): 504–511.
- [74] ZHOU W X, CHEN K Q. First-Principles Determination of Ultralow Thermal Conductivity of Monolayer WSe_2 [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 15070.
- [75] DING G Q, GAO G Y, YAO K L. High-Efficient Thermoelectric Materials: The Case of Orthorhombic IV-VI Compounds[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1–7.
- [76] ZHANG Y, ZHENG Y, RUI K, et al. 2D Black Phosphorus for Energy Storage and Thermoelectric Applications[J]. *Small*, 2017, 13(28): 1700661.
- [77] ZHANG J, LIU H J, CHENG L, et al. High Thermoelectric Performance Can be Achieved in Black Phosphorus[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(5): 991–998.
- [78] FLORES E, ARES J R, CASTELLANOS-GOMEZ A, et al. Thermoelectric Power of Bulk Black-Phosphorus[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(2): 022102.
- [79] AYARI A, COBAS E, OGUNDADEGBE O, et al. Realization and Electrical Characterization of Ultrathin Crystals of Layered Transition-Metal Dichalcogenides[J].

- Journal of Applied Physics, 2007, 101(1): 014507.
- [80] TRAN V, SOKLASKI R, LIANG Y F, et al. Layer-Controlled Band Gap and Anisotropic Excitons in Few-Layer Black Phosphorus[J]. Physical Review B, 2014, 89(23): 235319.
- [81] RYDER C R, WOOD J D, WELLS S A, et al. Chemically Tailoring Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Black Phosphorus[J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 3900–3917.
- [82] MORITA A. Semiconducting Black Phosphorus[J]. Applied Physics A, 1986, 39(4): 227–242.
- [83] AKAHAMA Y, ENDO S, NARITA S I. Electrical Properties of Black Phosphorus Single Crystals[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1983, 52(6): 2148–2155.
- [84] KLIMEŠ J, BOWLER D R, MICHAELIDES A. Van Der Waals Density Functionals Applied to Solids[J]. Physical Review B, 2011, 83(19): 195131.
- [85] GUAN J, ZHU Z, TOMÁNEK D. Phase Coexistence and Metal-Insulator Transition in Few-Layer Phosphorene: a Computational Study[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(4): 046804.
- [86] GOMES L C, CARVALHO A, CASTRO NETO A H. Enhanced Piezoelectricity and Modified Dielectric Screening of Two-Dimensional Group-IV Monochalcogenides[J]. Physical Review B, 2015, 92(21): 214103.
- [87] ZHU Z Y, CHENG Y C, SCHWINGENSCHLÖGL U. Giant Spin-Orbit-Induced Spin Splitting in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors[J]. Physical Review B, 2011, 84(15): 153402.
- [88] TOGO A, CHAPUT L, TANAKA I. Distributions of Phonon Lifetimes in Brillouin Zones[J]. Physical Review B, 2015, 91(9): 094306.
- [89] MADSEN G K H, SINGH D J. BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities[J]. Computer Physics Communications, 2006, 175(1): 67–71.
- [90] LEE P A, SAID G. Optical Properties of Tin Di-Selenide Single Crystals[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1968, 1(7): 837–843.
- [91] KANG J, ZHANG L J, WEI S H. A Unified Understanding of the Thickness-Dependent Bandgap Transition in Hexagonal Two-Dimensional Semiconductors[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(4): 597–602.
- [92] XIAO J, LONG M Q, LI X M, et al. Effects of van Der Waals Interaction and Electric Field on the Electronic Structure of Bilayer MoS_2 [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(40): 405302.
- [93] KANG J, TONGAY S, ZHOU J, et al. Band Offsets and Heterostructures of Two-Dimensional Semiconductors[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(1): 012111.
- [94] SINGH A K, HENNIG R G. Computational Prediction of Two-Dimensional Group-IV Mono-Chalcogenides[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(4): 042103.
- [95] XU L, YANG M, WANG S J, et al. Electronic and Optical Properties of the Monolayer Group-IV Monochalcogenides MX ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)[J]. Physical Review B, 2017, 95(23): 235434.
- [96] YANG K, XIAO J, REN Z, et al. Decoupling of the Electrical and Thermal Transports in Strongly Coupled Interlayer Materials[J]. Journal of Physics Chemistry Letter, 2021, 12(32): 7832–7839.
- [97] TOBERER E S, ZEVALKINK A, SNYDER G J. Phonon Engineering Through Crystal Chemistry[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(40): 15843.
- [98] GORAI P, PARILLA P, TOBERER E S, et al. Computational Exploration of the Binary A_1B_1 Chemical Space for Thermoelectric Performance[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(18): 6213–6221.

(责任编辑: 廖友媛)