

具有超低晶格热导率与优异热电性能的准一维材料 Bi_4RuI_2 的第一性原理研究*

雷文¹⁾ 李欣怡¹⁾ 肖峰²⁾ 宋欣雨¹⁾ 王金鹏¹⁾ 郭镇豪¹⁾ 明星^{1)†}

1) (桂林理工大学物理与电子信息工程学院, 桂林 541004)

2) (中山大学物理学院, 广州 510275)

(2025年12月19日收到; 2026年1月12日收到修改稿)

准一维材料因维度降低和链间较弱的范德瓦耳斯相互作用, 为实现超低晶格热导率的热电应用提供了优异平台. 本文利用第一性原理计算结合玻尔兹曼输运理论, 探究了准一维材料 Bi_4RuI_2 的热电输运性质. 计算结果表明, Bi_4RuI_2 表现出极低的本征链间和链内晶格热导率, 温度为 300 (800) K 时分别为 0.349 和 1.851 (0.131 和 0.714) W/mK. Bi_4RuI_2 极低的热导率源于较小的声子群速度与较强的晶格非谐性, 这可以归因于较重的组成元素、复杂的晶体结构、声子的避免交叉、孤对电子以及多种键合相互作用. 由于一维共价链间的范德瓦耳斯相互作用较弱, Bi_4RuI_2 的晶格热导率表现出明显的各向异性, 链间方向的热导率明显低于链内方向. 此外, 较高的功率因子和较低的热导率, 使得 Bi_4RuI_2 具有高的热电优值, 表现出良好的热电性能. 在 n 型载流子掺杂下, 温度为 800 K 时链间和链内方向最大热电优值 ZT 分别可以达到 1.59 和 2.54. 这些理论发现表明, 准一维 Bi_4RuI_2 是一种潜在的高性能热电低维材料, 在亚纳米器件中有良好的应用前景.

关键词: 热电性质, 第一性原理研究, 玻尔兹曼输运理论, 准一维材料

DOI: 10.7498/aps.75.20251736

CSTR: 32037.14.aps.75.20251736

1 引言

在全球能源危机的背景下, 热电材料因具有能够将热能转化为电能特性, 为缓解日益严峻的能源短缺与环境污染挑战提供了一条充满前景的替代路径, 因此受到研究者的广泛关注^[1-3]. 众所周知, 热电材料的能量转换效率通常由无量纲的热电优值 $ZT = S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$ 来表征, 其中 S , σ , T , κ_e 和 κ_L 分别为塞贝克系数、电导率、绝对温度、电子热导率和晶格热导率^[4]. 理想的热电材料需要在较高的电导率、较大的塞贝克系数和较低的热导率之间实现最佳平衡. 然而, 塞贝克系数、电

导率和电子热导率之间存在着复杂的相互耦合关系, 使得大幅提升 ZT 值变得非常困难^[5]. 为了提高热电性能, 研究者们采用缺陷工程^[6,7]、掺杂工程^[8]、固溶体^[9]、界面工程^[10] 以及微观结构设计^[11] 等有效策略来调控材料的晶格热导率. 尽管这些方法能够有效地降低体系的晶格热导率, 但是同时会影响材料的电输运性能. 因此, 寻找具有较低的本征晶格热导率的热电候选材料显得尤为必要.

具有低晶格热导率的材料通常表现出复杂的晶体结构、较强的非简谐振动、较弱的化学键、存在孤对电子以及较重的组成元素等特点^[12-16]. 准一维材料具有较强的链内共价键和较弱的链间范德瓦耳斯相互作用, 其通过强烈的声子-边界散射

* 国家自然科学基金 (批准号: 12264011)、广西重点研发计划 (批准号: 桂科 AB25069467) 和桂林理工大学科研启动基金 (批准号: RD2400003871) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mingxing@glut.edu.cn

和各向异性输运,能有效降低热导率^[17].例如,准一维范德瓦耳斯热电材料 Ta_2PdS_6 和 Ta_4SiTe_4 具有高功率因子和低热导率,具有良好的应用前景^[18].又如,准一维材料 TlCu_3Te_2 展现出优异的热电性能,这是由于独特的费米口袋结构带来了高功率因子,以及较强的非简谐晶格振动导致超低热导率(1—2 W/mK),温度为 400 K 时其 ZT 值高达 1.5^[19]. Xiao 等^[20] 的理论研究表明,准一维材料 $\text{A}_2\text{PdPS}_4\text{I}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$ 和 Cs) 中的超低晶格热导率和异常的热输运源于平坦的声子带、低的群速度以及较强的非简谐振动.由平行排列的 CrSe_6 八面体链构成的准一维材料 SbCrSe_3 在温度为 900 K 时热导率低至 0.56 W/mK^[21].此外,准一维材料的晶格热导率经常表现出较强的各向异性.例如,由于其不对称的晶体结构,准一维材料 ZrTe_5 单晶沿 b 轴(面外)方向的热导率低至 0.33 W/mK,是 a 轴方向热导率的 1/12^[22]. TaSe_3 和 BaTiS_3 的热导率呈现

出较强的各向异性,沿链内(链间)方向分别为 0.167 (0.056) 和 0.415 (0.186) W/mK^[23].特别是当准一维材料接近由独立原子链构成的真正一维极限时,可以实现更低的热导率,在亚纳米器件中有良好的应用前景.例如,一维材料 BiI_3 通过协同的声子散射和缩短相干时间,其晶格热导率可以低至 0.088 W/mK^[24];由于原子链间更弱的范德瓦耳斯相互作用,一维 MoI_3 沿链内和链间方向的热导率表现出较强的各向异性,分别为 0.324 和 0.017 W/mK^[23].因此,探究准一维材料的输运性质,能够为深入理解范德瓦耳斯晶体中的热输运特性提供见解,并揭示维度降低在热电应用中的重要意义.

Ruck^[25] 在 1997 年合成了亚卤化物 Bi_4RuI_2 ,其独特的准一维结构、复杂的键合作用以及较重的组成元素,有望成为具有本征低晶格热导率的高性能热电材料.如图 1(a) 所示,准一维卤化物 Bi_4RuI_2

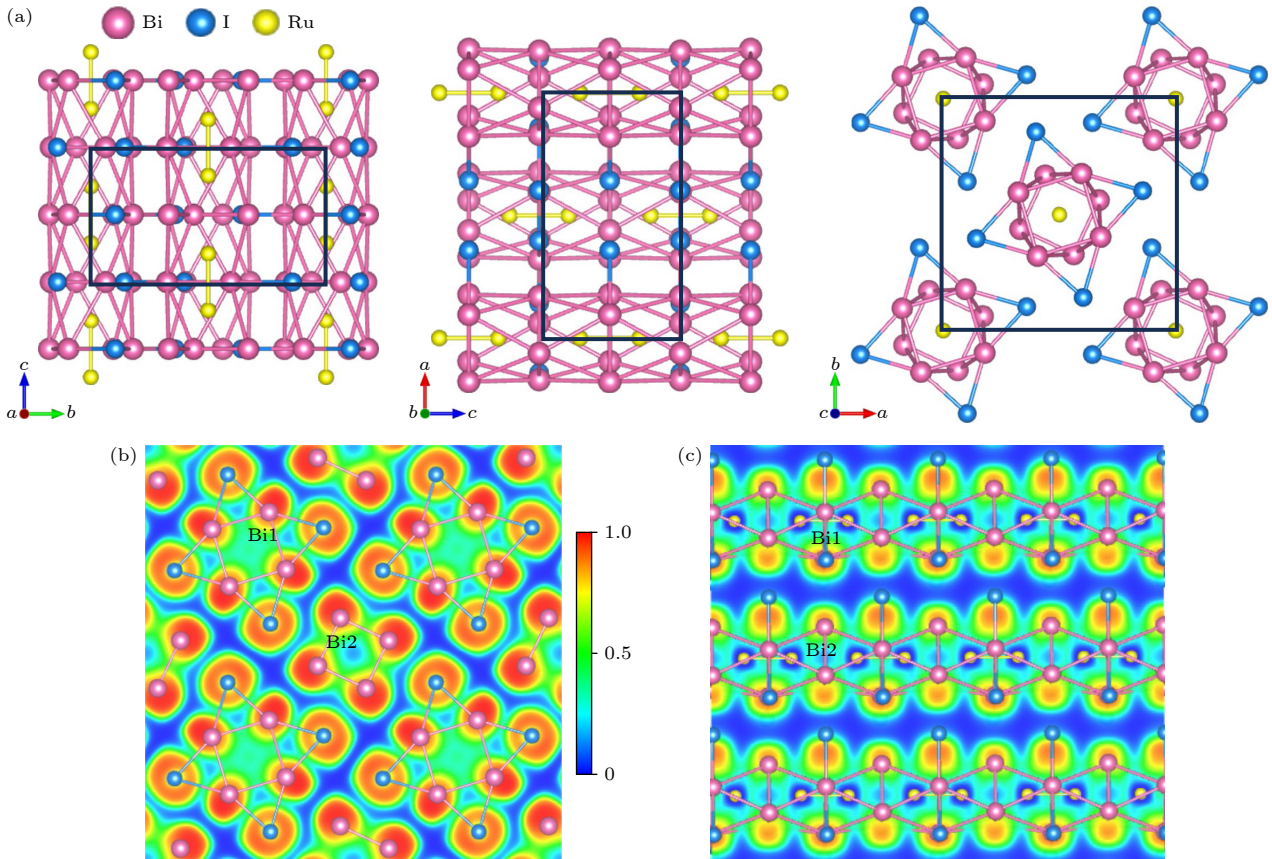


图 1 Bi_4RuI_2 的晶体结构及电子局域化函数 (ELF) (a) Bi_4RuI_2 的晶体结构模型; (b) 和 (c) 分别为穿过卤化物连接的 Bi_4 正方形与裸露 Bi_4 正方形 [001] 晶面的 ELF, 以及沿一维纳米管中心 Ru-Ru 链 [110] 晶面的 ELF

Fig. 1. The crystal structure and electron localization function (ELF) of Bi_4RuI_2 : (a) The crystal structure models; (b) and (c) are the slices of the ELF cutting through the [001] planes of the halide-bridged Bi_4 square and bare Bi_4 square, [110] plane along the Ru-Ru chain in the center of the 1D nanotube.

具有四方晶体结构, 空间群为 $I4/m$. 其一维 Bi_4RuI_2 原子链沿 c 轴方向排列, 并在 ab 平面内堆叠, 链间通过较弱的范德瓦耳斯相互作用连接. 之前本课题组的研究表明, 单个 Bi_4RuI_2 一维原子链可从其对应的块体材料中剥离出来, 且其超高的载流子迁移率和优异的光学特性使其在高性能纳米电子和光电子器件中具有良好的应用前景^[26]. 本研究通过第一性原理计算结合玻尔兹曼输运理论, 进一步研究 Bi_4RuI_2 块体材料的声子及其输运性质, 发现 Bi_4RuI_2 表现出极低的晶格热导率, 在温度为 300 (800) K 时晶格热导率仅为 0.349 (0.131) W/mK, 其超低的晶格热导率源于重的组成元素带来的较小声子群速度, 以及复杂的晶体结构、孤对电子和多种键合相互作用导致的较强晶格非谐性. 此外, Bi_4RuI_2 的塞贝克系数超过 200 $\mu\text{V}/\text{K}$, 在 800 K 时热电优值 ZT 高达 2.54. 这些结果表明 Bi_4RuI_2 是一种具有优异热电性能和广阔应用前景的能源转换材料.

2 计算细节

本研究采用基于密度泛函理论框架的第一性原理投影缀加平面波 (PAW) 方法进行计算, 该方法通过 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包实现^[27]. 准一维材料 Bi_4RuI_2 的晶胞中有 16 个 Bi 原子, 4 个 Ru 原子和 8 个 I 原子, 它们的电子组态分别为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ 五个价电子, $[\text{Kr}]4d^75s^1$ 八个价电子和 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$ 七个价电子. 在计算过程中, 选取广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 泛函处理交换关联能^[28], 采用 Grimme 框架^[29] 下的半经验色散校正方法 (DFT-D3) 考虑链间的范德瓦耳斯相互作用^[30]. 平面波截断能设定为 520 eV, 布里渊区采样采用 Monkhorst-Pack 方法生成 k 点网格, 网格间距为 0.02 \AA^{-1} . 晶体结构进行完全弛豫, 直至所有原子所受作用力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$, 能量收敛标准为 10^{-6} eV . 利用应力-应变关系计算体系的弹性常数, 进而得到杨氏模量. 由于 Bi, Ru 和 I 均为重元素, 在电子结构计算中明确考虑了自旋轨道耦合 (SOC) 效应. 采用 NVT 系综和 $2 \times 2 \times 3$ 超胞, 在温度为 800 K 下进行第一性原理分子动力学 (AIMD) 模拟. 通过 TransOpt 程序^[31] 中的常数电子-声子耦合近似计算载流子弛豫时间. 此外, 采用 PHONOPY 程序^[32]

中的超胞方法计算声子色散关系, 通过 Sheng BTE 软件包^[33] 的声子玻尔兹曼输运理论求解晶格热导率. 采用 $2 \times 2 \times 3$ 超胞来获取二阶和三阶原子间力常数, 原子间作用考虑至第五近邻, 并使用 $21 \times 21 \times 31$ 的 q 网格以确保得到收敛的晶格热导率.

3 结果与讨论

Bi_4RuI_2 的晶格常数优化后分别为 $a = b = 11.870 \text{ Å}$, $c = 6.798 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 与先前的实验测量结果^[25] 及理论预测值^[26] 非常符合. 根据应力-应变关系计算了 Bi_4RuI_2 的七个独立弹性常数分别为: $C_{11} = 25.26 \text{ GPa}$, $C_{12} = 17.24 \text{ GPa}$, $C_{13} = 6.27 \text{ GPa}$, $C_{16} = -7.50 \text{ GPa}$, $C_{33} = 70.53 \text{ GPa}$, $C_{44} = 6.36 \text{ GPa}$, $C_{66} = 17.48 \text{ GPa}$. 它们满足 Born 弹性稳定性判据: $C_{11} > |C_{12}|$, $2 \times C_{13}^2 < C_{33} \times (C_{11} + C_{12})$, $C_{44} > 0$, 以及 $2 \times C_{16}^2 < C_{66} \times (C_{11} - C_{12})$ ^[34], 表明该体系具有良好的机械稳定性. 如图 2(a) 所示, 进一步计算了 Bi_4RuI_2 的声子色散关系, 所有声子支在整个布里渊区内均没有负的频率, 证明了该结构的动力学稳定性. 图 1(b) 和图 1(c) 画出了 Bi_4RuI_2 的电子局域化函数^[35]. 可以观察到, Bi 和 I 原子周围具有较高的 ELF 值 (图 1(b)), Bi 原子 (Bi1 和 Bi2) 存在着两种成键环境, 分别呈现 +1 和 0 价态, 而 Ru 原子周围和纳米管中心 ELF 值较低, 处于自由电子环境且呈电中性金属态. 我们的理论计算结果与 Ruck 通过晶体结构键长分析、电荷平衡原理及 Extended-Hückel 电子结构计算确定的原子的价态一致^[25]. 在 I 连接的 Bi_4 正方形中, I 原子与 Bi 原子通过离子键连接; 而在裸露的 Bi_4 正方形中, Bi 原子之间通过共价键连接. 更重要的是, Bi 原子周围黄色的“蘑菇状” ELF 区域表明了 Bi 原子存在孤对电子. 原子的孤对电子通过引发静态结构畸变, 形成高度各向异性的势场, 能够显著增强原子相互作用的非谐项, 诱发强烈的非简谐效应^[15,36].

如图 2(a) 所示, 由于准一维材料 Bi_4RuI_2 的组成元素较重, 最大声子频率小于 8 THz, 意味着 Bi_4RuI_2 具有较低的德拜温度. 此外, 低频区域 (0—1.5 THz) 声学支与低频光学支之间存在明显的杂化, 这为声子提供了额外的散射通道. 从声子态密度可以看出, 低频区域主要由较重的 Bi 和 I 原子

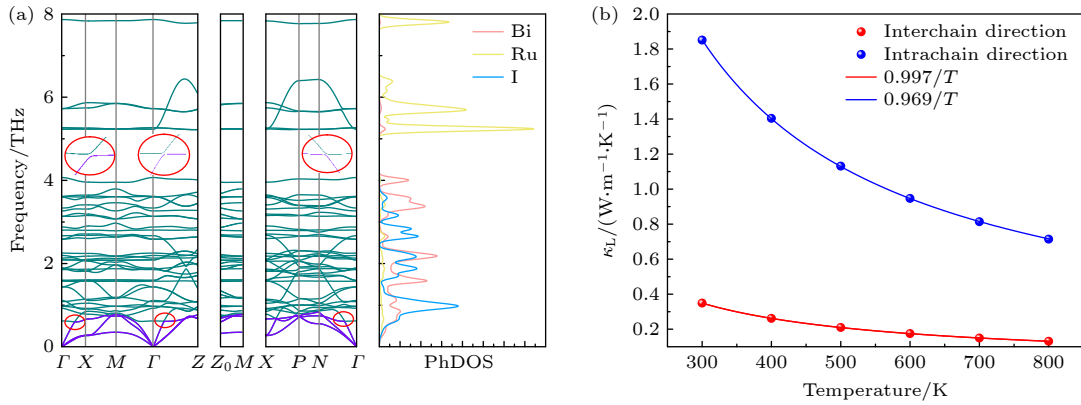


图 2 (a) 声子色散关系及 (b) 晶格热导率随温度的变化关系, (a) 中的圆圈标出了纵向声学支与平坦光学支之间的避免交叉
 Fig. 2. (a) The phonon dispersion relations and (b) the lattice thermal conductivity as a function of temperature. The circles in panel (a) indicate the avoided crossing of the longitudinal acoustic mode with the flat optical mode.

贡献。相比之下, 高频光学支几乎完全由质量较轻的 Ru 原子贡献。图 2(b) 给出了晶格热导率在 300 到 800 K 温度范围内的变化。可以发现, Bi_4RuI_2 的晶格热导率随温度单调下降, 并近似遵循 $1/T$ 规律, 这表明声子的主要散射机制是 Umklapp 过程^[37]。此外, 在温度为 300 K 时, 沿链间和链内方向的晶格热导率仅为 0.349 和 1.851 W/mK, 在 800 K 时进一步降低至 0.131 和 0.714 W/mK。较低的晶格热导率与文献报道具有较高 ZT 值的热电材料 SnSe (0.77 W/mK)^[38], Cu_2Se (0.15 W/mK)^[39] 和 Na_2AgSb (0.36 W/mK)^[40] 相当, 意味着准一维材料 Bi_4RuI_2 将展现出优异的热电性能。

晶格热导率 κ_L 可以表示为所有声子模式 λ 的贡献之和, 其定义为: $\kappa_L = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}$ ^[41,42], 式中 V 为单胞体积, C_{λ} 为模式比热, v_{λ} 为声子群速度, τ_{λ} 为声子弛豫时间。为了阐明准一维材料 Bi_4RuI_2 较低晶格热导率的可能原因, 进一步分析声子群速度和弛豫时间。如图 3(a) 所示, 该体系表现出较小的声子群速度, 且在 2—4.5 THz 范围内的光学支群速度非常小, 这与图 2(a) 中平坦的声子色散关系一致。此外, 室温下声学支的群速度平均值约为 0.25 km/s, 小于一些性能优异的热电材料, 如 PbTe ^[43], Bi_2Te_3 ^[44] 和 TlBiSe_2 ^[45]。声子谱中出现的低频光学支与纵向声学支之间的避免交叉 (图 2(a) 中的红色圆圈和放大的虚线视图) 是导致平均声子群速降低的重要原因。低频光学支与纵向声学支之间的避免交叉使得声学支显著平坦化, 对应高态密度与极低群速度, 从而严重阻碍热输运^[46]。此外, 该体系还表现出较低的声子弛豫时间, 尤其是光

学支, 其平均值约为 3 ps (图 3(b)), 表明 Bi_4RuI_2 具有较强的晶格非谐性进而表现出低晶格热导率^[47-49]。如图 3(c) 所示, 在较宽的声子频率范围内, 格林艾森常数 γ 的绝对值非常大, 尤其是低频声子的最大值达到 4.37。此外, γ 的平均值约为 1.61, 这与许多低晶格热导率材料的格林艾森常数相当, 例如 NaSbTe_2 (1.6)^[50], Bi_2Te_3 (1.4)^[51] 和 SnSe (2.3)^[52]。另外, 在 300—800 K 的温度范围内, 原子位移常数 (ADP) 的计算结果表明, I(Ru) 原子在平衡位置附近的振动振幅最大 (最小) (图 3(d))。究其原因位于纳米管中心的 Ru 原子会形成二聚体, 导致其 ADP 小于 I 和 Bi 原子。补充材料图 S1 (online) 绘制了按频率排序的低频光学声子 (从最低频率的光学支 Γ_4 到次低的四个低频光学声子 Γ_7) 的振动模式, 进一步证实了 I 原子在平衡位置附近的振动振幅最大, Ru 原子最小, Bi 原子居中。此外, Bi 原子周围的孤对电子以及 ELF 所展示的复杂键合相互作用 (图 1(b) 和图 1(c)), 也导致 Bi_4RuI_2 表现出较强的非谐性^[15,53,54]。因此, 强烈的晶格非谐性是准一维材料 Bi_4RuI_2 具有较低本征晶格热导率的根本原因。

另一方面, 准一维材料 Bi_4RuI_2 的晶格热导率表现出较强的各向异性, 链间的晶格热导率明显低于链内方向。为了阐明各向异性晶格热导率的起源, 补充材料图 S2 (online) 给出了沿链间和链内方向的声子群速度。可以看到, 链间声子群速度明显小于链内方向。此外, 沿链间方向的弹性常数为 25.26 GPa, 明显小于链内方向的 70.53 GPa。各向异性的弹性常数与相邻原子链间较弱的范德瓦耳斯相互作用, 以及链内较强的键合相互作用相

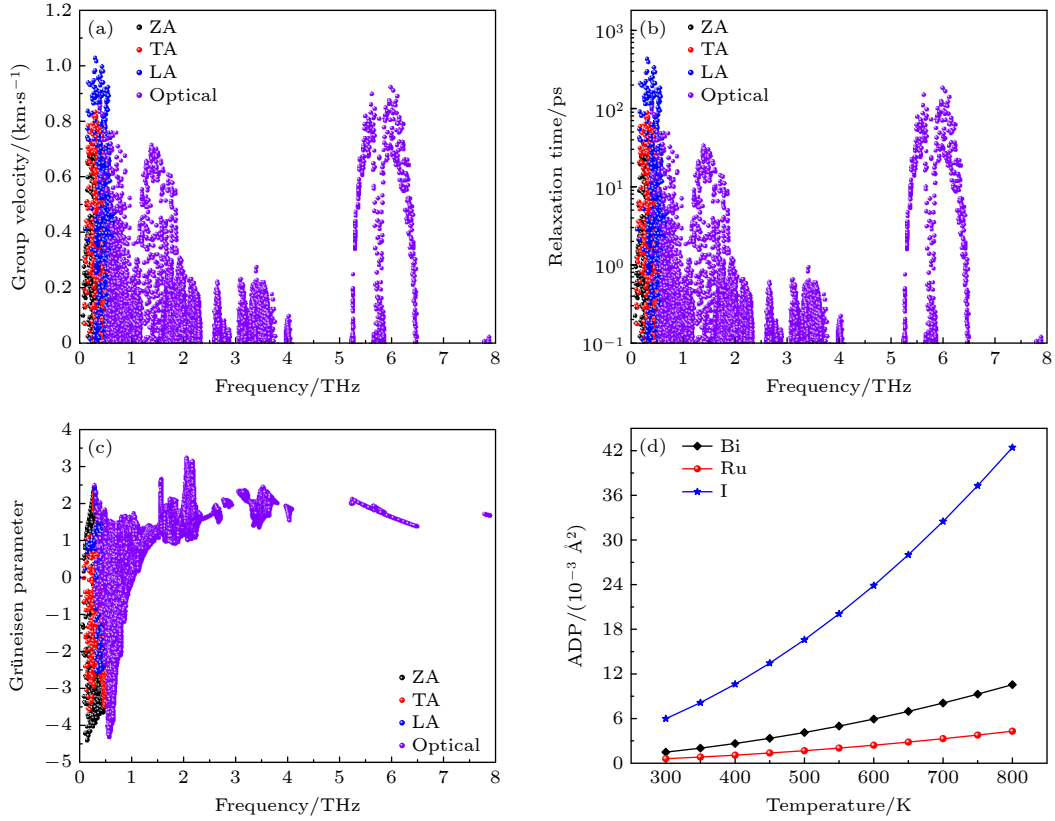


图 3 在温度为 300 K 时, (a) 准一维材料 Bi_4RuI_2 的群速度、(b) 弛豫时间和 (c) 格林艾森常数随声子频率的变化; (d) 原子位移常数 (ADP) 随温度的变化

Fig. 3. (a) The group velocity, (b) relaxation time, and (c) Grüneisen parameter as a function of phonon frequency at 300 K of quasi-1D Bi_4RuI_2 ; (d) the atomic displacement parameters (ADP) as a function of temperature.

一致, 这符合弹性常数越小化学键越弱从而导致晶格热导率越低的规律^[55–57].

进一步使用 TransOpt 程序^[31]中的常数电子-声子耦合近似方法计算了 Bi_4RuI_2 的载流子弛豫时间 τ . 在此方法中, 能量依赖的弛豫时间可表示为: $\tau_{nk}^{-1} = \frac{2\pi k_B T E_{\text{def}}^2}{V G \hbar} \sum_{mk'} \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{mk'})$. 这里, $\frac{2\pi k_B T E_{\text{def}}^2}{V G \hbar}$ 项与电子-声子耦合矩阵密切相关, 其中 E_{def} , k_B , V , G 和 \hbar 分别为形变势常数、玻尔兹曼常数、单胞体积、杨氏模量和约化普朗克常数. 此外, ε_{nk} 是能带能量, 其中 n 和 k 为能带指数和波矢. 如表 1 所列, 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 的 n 型 (电子) 和 p 型 (空穴) 载流子的弛豫时间表现出较强的各向异性. n 型载流子的弛豫时间大于 p 型载流子的弛豫时间, 这主要是由于价带较弱的色散导致的较大有效质量 (补充材料图 S3 (online)). 由于链内方向具有较大的杨氏模量 (68.68 GPa) 和较大的形变势常数, n 型载流子沿链内方向的弛豫时间为 68.95 fs, 明显大于链间方向 (5.26 fs). 此外,

p 型载流子沿链间方向的弛豫时间 (0.59 fs) 明显低于链内方向 (11.79 fs), 这可以归因于其较小的杨氏模量 (2.57 GPa) 以及相对于链内方向 ($0.66m_e$) 更大的链间 p 型载流子有效质量 ($176.49m_e$). 这些计算结果表明, 准一维材料 Bi_4RuI_2 表现出较小的载流子弛豫时间, 尤其是沿链间方向.

表 1 准一维材料 Bi_4RuI_2 在 CBM 和 VBM 处的形变势常数 E_{def} 、杨氏模量 G 和室温弛豫时间 τ

Table 1. The deformation potential constant E_{def} , Young's modulus G , and room-temperature relaxation time τ at the CBM and VBM of the quasi-1D Bi_4RuI_2 .

	Direction	E_{def}/eV	G/GPa	τ/fs
Electron	Interchain	2.01	2.57	5.26
	Intrachain	2.87	68.68	68.95
Hole	Interchain	4.74	2.57	0.59
	Intrachain	5.52	68.68	11.79

结合载流子弛豫时间与玻尔兹曼输运理论, 可以得到准一维材料 Bi_4RuI_2 的电输运系数. 如图 4(a) 所示, 由于价带色散较弱 (补充材料图 S3

(online)), 温度为 800 K 时, 在较宽的载流子浓度范围, p 型掺杂的塞贝克系数绝对值大于 n 型体系 [58,59]. 此外, 在较宽的载流子浓度范围内, 塞贝克系数超过 $200 \mu\text{V}/\text{K}$, 这与许多优异热电材料的塞贝克系数相当, 例如 Na_2AgSb ($179 \mu\text{V}/\text{K}$) [40], Bi_2Te_3 ($230 \mu\text{V}/\text{K}$) [60] 和 Mg_3Sb_2 ($200 \mu\text{V}/\text{K}$) [61]. p 型体系沿相应输运方向的功率因子 ($\text{PF} = S^2\sigma$) 小于 n 型体系 (图 4(b)), 这是由于 p 型体系具有较小的载流子弛豫时间, 从而引起较小的电导率 (补充材料图 S4(a) (online)). 另一方面, 体系的电子热导率表现出与电导率相似的行为 (补充材料图 S4(b) (online)). 尽管准一维材料 Bi_4RuI_2 没有较大的功率因子, 但是由于其极低的晶格热导率, 我们仍可预期该体系具有优异的热电性能.

进一步计算准一维材料 Bi_4RuI_2 的热电优值 ZT ($ZT = S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$). 图 5(a) 给出了 ZT 在温度为 800 K 时随载流子浓度的变化关系. 分别优化 n 型和 p 型载流子浓度在 10^{20} 和 10^{21}cm^{-3} 左

右时, ZT 将达到最大值. 此外, 由于 n 型掺杂体系具有更高的功率因子, n 型体系的 ZT 明显大于 p 型体系. 图 5(b) 画出了优化的 ZT 值在 300—800 K 温度范围内的变化趋势, 可以发现 ZT 值随温度呈线性增长. n 型载流子掺杂体系的 ZT 值始终远高于 p 型体系, 并且前者在 600—800 K 的高温区始终大于 1.0. 此外, ZT 表现出对输运方向较强的依赖性, 对于任何类型的载流子掺杂, 沿链间方向的 ZT 均低于链内方向. ZT 值的各向异性是功率因子和晶格热导率的各向异性引起的. 表 2 给出了 p 型和 n 型准一维材料 Bi_4RuI_2 在 800 K 时优化的 ZT 值, 同时列出了沿链间和链内方向相关的电输运系数. n 型载流子浓度分别优化到 8.38×10^{19} (8.06×10^{19}) cm^{-3} 时, 沿链内 (链间) 方向在 800 K 时的 ZT 值为 2.54 (1.59), 要高于最近报道的准一维材料 TlCu_3Te_2 (1.3 @300 K) [19] 和 $\text{In}_4\text{Se}_{3-\delta}$ (1.48 @705 K) [62], 同时与一些典型的热电材料 Bi_2Te_3 (1.35 @300 K) [63], SnSe (2.6 @923 K) [52] 和 PbTe

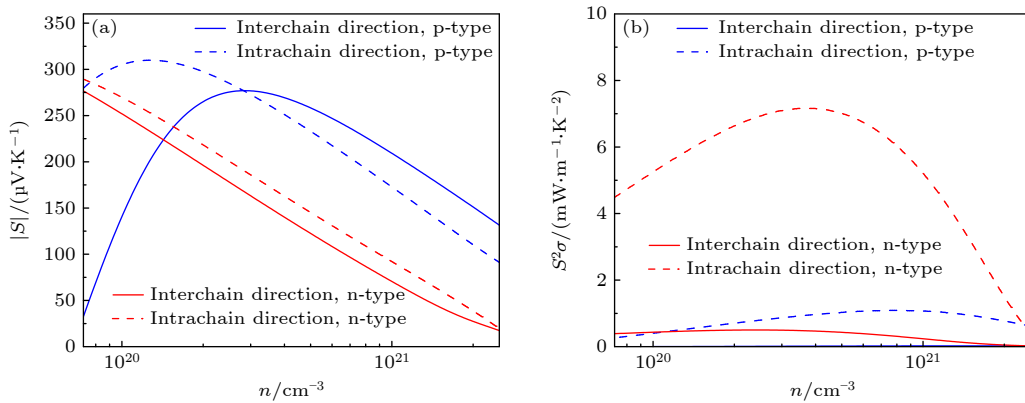


图 4 准一维材料 Bi_4RuI_2 在温度为 800 K 时的 (a) 塞贝克系数和 (b) 功率因子

Fig. 4. (a) The calculated Seebeck coefficient (absolute value) and (b) the power factor of the quasi-1D Bi_4RuI_2 at 800 K.

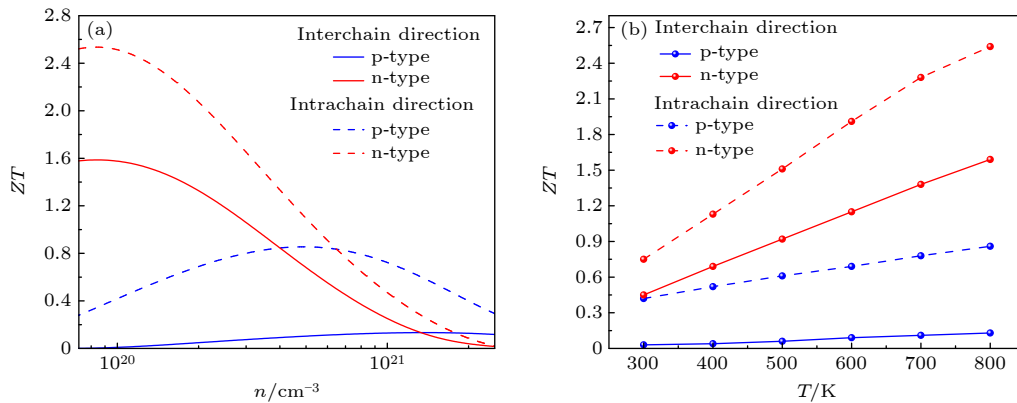


图 5 (a) 准一维材料 Bi_4RuI_2 的 ZT 值在 800 K 时随载流子浓度的变化; (b) 优化的 ZT 值随温度的变化

Fig. 5. (a) The ZT values of the quasi-1D Bi_4RuI_2 as a function of carrier concentration at 800 K; (b) the optimized ZT values as a function of temperature.

表 2 准一维材料 Bi_4RuI_2 在 800 K 时的优化 ZT 值及相关的电输运系数
 Table 2. The optimized ZT values and the corresponding transport coefficients of the quasi-1D Bi_4RuI_2 at 800 K.

Direction	Type	$n/(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$S^2\sigma/(\text{mW}\cdot\text{mK}^{-2})$	$\kappa_e+\kappa_L/(\text{W}\cdot\text{mK}^{-1})$	ZT
Interchain	n	0.806	268.294	0.406	0.074 + 0.131	1.59
	p	13.350	185.862	0.023	0.008 + 0.131	0.13
Intrachain	n	0.838	265.449	4.840	0.076 + 0.714	2.54
	p	4.896	234.760	1.020	0.243 + 0.714	0.86

(1.8 @850 K)^[64] 可以相媲美, 这表明准一维材料 Bi_4RuI_2 在热能源转换领域有良好的应用潜力. 为了考察准一维材料 Bi_4RuI_2 在温度为 800 K 时的稳定性, 我们进行了 AIMD 模拟. 如补充材料图 S5 (online) 所示, 在整个 5 ps 的模拟过程中, 原子在平衡位置附近波动较小, 晶体结构没有遭到明显的破坏. 此外, 温度与总能量的波动均趋于平缓稳定 (补充材料图 S5(a) (online) 和图 S5(b) (online)), 表明准一维材料 Bi_4RuI_2 具有良好的热稳定性. 需要指出的是, 第一性原理计算热电性质存在一定的局限性, 难以精确计入多声子散射、缺陷耦合等复杂机制, 导致电热输运系数的微小误差被放大, 因此, 我们的预测是理论上的热电性能最优结果. 尽管如此, 我们的理论预测结果对实验研究仍具有指导意义.

4 结 论

结合第一性原理计算与玻尔兹曼理论, 研究了准一维材料 Bi_4RuI_2 的结构、电子、声子及热电输运性质. 准一维 Bi_4RuI_2 表现出极低的晶格热导率, 在 800 (300) K 时沿链间和链内方向分别为 0.131 (0.349) 和 0.714 (1.851) W/mK, 源于较小的声子群速度和较短的弛豫时间, 归因于声子色散的避免交叉、较重的原子质量以及由混合键和孤对电子引起的较强非简谐性. 在 n 型载流子浓度为 8.06×10^{19} (8.38×10^{19}) cm^{-3} 时, 800 K 温度时沿链间 (链内) 方向的 ZT 值最高可达 1.59 (2.54). 研究结果表明具有独特晶体结构的准一维材料 Bi_4RuI_2 可以实现极低的晶格热导率, 有望成为热电应用的优秀候选材料, 可以应用于亚纳米器件.

参考文献

[1] Kim H S, Liu W, Chen G, Chu C W, Ren Z 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 8205
 [2] Qin Y, Qin B, Wang D, Chang C, Zhao L D 2022 *Energy*

Environ. Sci. **15** 4527
 [3] Qin Y, Qin B, Hong T, Zhang X, Wang D, Liu D, Wang Z, Su L, Wang S, Gao X, Ge Z, Zhao L 2024 *Science* **383** 1204
 [4] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
 [5] Shi X L, Zou J, Chen Z G 2020 *Chem. Rev.* **120** 7399
 [6] Zheng C H, Yang Jian, Xie G F, Zhou W X, Ouyang T 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 056101 (in Chinese) [郑翠红, 杨剑, 谢国锋, 周五星, 欧阳滔 2022 物理学报 **71** 056101]
 [7] Zhou C, Lee Y K, Cha J, Yoo B, Cho S P, Hyeon T, Chung I 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9282
 [8] Liu Z Y, Ma J J, Zeng Z P, Ma N, Ba Q, Zhang D, Tao Z, Xia A L 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 030815 [刘志愿, 马俊杰, 曾照鹏, 马妮, 巴倩, 张娣, 陶喆, 夏爱林 2026 物理学报 **75** 030815]
 [9] Wang H, LaLonde A D, Pei Y, Snyder G J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1586
 [10] Ravichandran J, Yadav A, Cheaito R, et al. 2014 *Nat. Mater.* **13** 168
 [11] Pal V, Legese S S, Sreeram P R, Chattopadhyay K, Paliwal M, Tiwary C S 2025 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **58** 095502
 [12] Zeng S, Shen Q, Yang J, Zhao Y, Li G, Gu Z, Tu Y, Huang H 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 062202
 [13] Qi J, Dong B, Zhang Z, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 5197
 [14] Zhang C P, Zhu J F, Shen X L, Shu M F, Ren Q Y, Ma J 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 017301 (in Chinese) [张翠萍, 朱金峰, 沈晓玲, 舒明方, 任清勇, 马杰 2025 物理学报 **74** 017301]
 [15] Wan D, Bai S, Fan S, Xiang X, Li Z, Liu Y, Kang P, Zheng L, Zhao L, Xu H 2025 *Nat. Commun.* **16** 6284
 [16] Jiang X, Zhang Z, Liu Z, Wang J, Liu Y 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 132202
 [17] Zhan P, He P, Wang Z, Luo L, Cui X, Zheng J 2025 *Sci. China Mater.* **68** 364
 [18] Ren T, Qu S, Qiu P, Ming C, Shi X 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 093903
 [19] Dong Q, Xiang J, Wang Z, et al. 2023 *Sci. Bull.* **68** 920
 [20] Xiao F, Xie Q, Ming X, Li H, Zhang J, Wang B 2024 *Phys. Rev. B* **109** 245202
 [21] Yang D, Yao W, Yan Y, Qiu W, Guo L, Lu X, Uher C, Han X, Wang G, Yang T, Zhou X 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e387
 [22] Zhu J, Feng T, Mills S, et al. 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 40740
 [23] Ma J, Chang Z, Yang L, Xia Y, Jiang B, Zhang X, Tang D 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2409389
 [24] Zhang C, Sun J, Cheng J, Wang Q 2024 *Phys. Rev. B* **110** 174309
 [25] Ruck D M 1997 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** 1583
 [26] Li X, Song X, Peng K, Chen B, Lei W, Ming X 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 213101
 [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [29] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
 [30] McNellis E R, Meyer J, Reuter K 2009 *Phys. Rev. B* **80**

- 205414
- [31] Li X, Zhang Z, Xi J, Singh D J, Sheng Y, Yang J, Zhang W 2021 *Comput. Mater. Sci.* **186** 110074
- [32] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [33] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [34] Mouhat F, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [35] Savin P, Nesper P, Wengert D, Fässler D 1997 *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** 1808
- [36] Nissimagoudar A, Rashid Z, Ma J, Li W 2020 *Inorg. Chem.* **59** 14899
- [37] Peierls R 1930 *Ann. Phys.* **396** 121
- [38] Chang C, Wu M, He D, Pei Y, et al. 2018 *Science* **360** 778e783
- [39] Yang L, Chen Z G, Han G, Hong M, Zou Y, Zou J 2015 *Nano Energy* **16** 367e374
- [40] Han S, Zhou Z, Sheng C, Hu R, Yuan H, Tang Q, Liu H 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100560
- [41] Ward A, Broido D A, Stewart D A, Deinzer G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 125203
- [42] Allen P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144302
- [43] Pei Y L, Liu Y 2012 *J. Alloys Compd.* **514** 40
- [44] Hellman O, Broido D A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 134309
- [45] Ding G Q, Carrete J, Li W, Gao G Y, Yao K L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 233902
- [46] Christensen M, Abrahamsen A B, Christensen N B, et al. 2008 *Nat. Mater.* **7** 811
- [47] Li H Y, Zhou K, Yin W J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 057101 (in Chinese) [李环娅, 周柯, 尹万健 2024 物理学报 **73** 057101]
- [48] Gao Z, Tao F, Ren J 2018 *Nanoscale* **10** 12997
- [49] Lindsay L, Hua C, Ruan X, Lee S 2018 *Mater. Today Phys.* **7** 106
- [50] Nielsen M D, Ozolins V, Heremans J P 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 570
- [51] Huang B L, Kaviani M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125209
- [52] Zhao L D, Lo S, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [53] Jin H, Restrepo O D, Antolin N, Boona S R, Windl W, Myers R C, Heremans J P 2015 *Nat. Mater.* **14** 601
- [54] Ouyang Y, Yu C, He J, Jiang P, Ren W, Chen J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115202
- [55] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [56] Zhou Z, Liu H, Fan D, Cao G, Sheng C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085410
- [57] Zhang C, He J, McClain R, et al. 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 2569
- [58] Lyu K, Wang X, Li Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 235404
- [59] Thakur A J, Thees M, Fortuna F, et al. 2025 *Phys. Rev. Mater.* **9** L032401
- [60] Jeon H W, Ha H P, Hyun D B, Shim J D 1991 *J. Phys. Chem. Solid.* **52** 579
- [61] Imasato K, Fu C, Pan Y, Wood M, Kuo J J, Felser C, Snyder G J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908218
- [62] Rhyee J S, Lee K H, Lee S M, Cho E, Kim S I, Lee E, Kwon Y S, Shim J H, Kotliar G 2009 *Nature* **459** 965
- [63] Tang X, Xie W, Li H, Zhao W, Zhang Q, Niino M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012102
- [64] Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66

First-principles study on the ultra-low lattice thermal conductivity and excellent thermoelectric properties of the quasi-one-dimensional Bi_4RuI_2 *

LEI Wen¹⁾ LI Xinyi¹⁾ XIAO Feng²⁾ SONG Xinyu¹⁾
 WANG Jinpeng¹⁾ GUO Zhenhao¹⁾ MING Xing^{1)†}

¹⁾ (College of Physics and Electronic Information Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

²⁾ (School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 19 December 2025; revised manuscript received 12 January 2026)

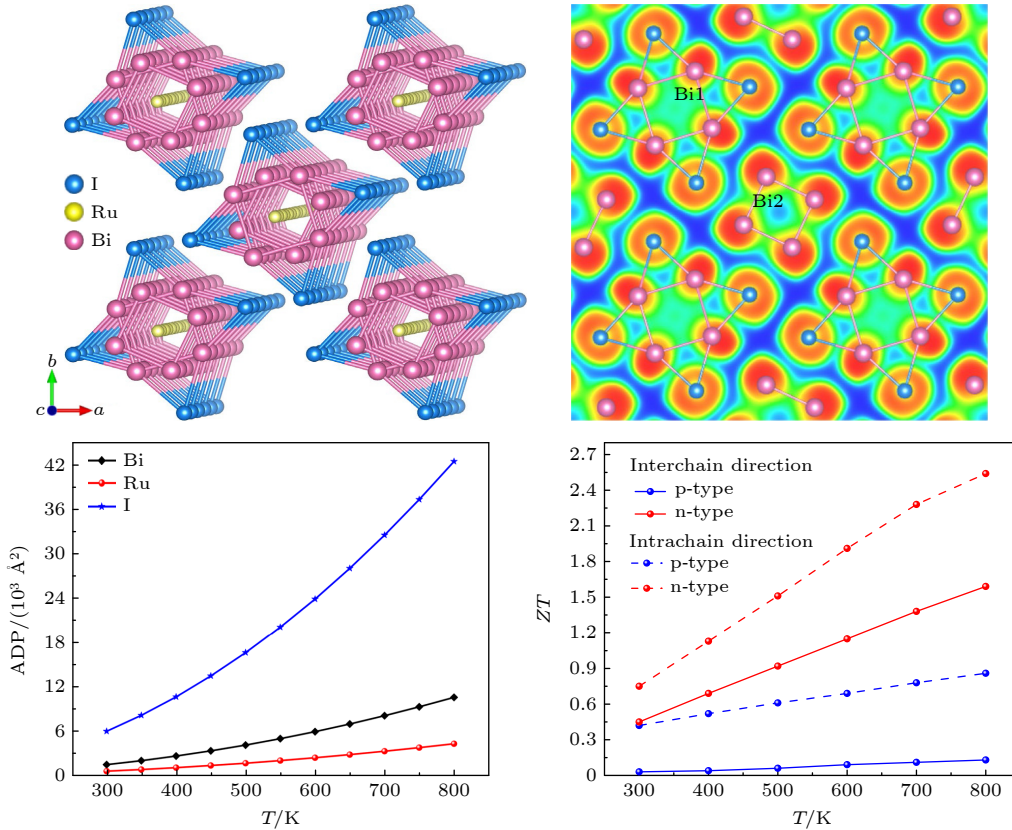
Abstract

The quasi-one-dimensional (quasi-1D) materials serve as an excellent platform to realize ultra-low lattice thermal conductivity for thermoelectric applications, attributed to their reduced dimensionality and weak interchain van der Waals (vdW) interactions. Herein, utilizing first-principles calculations and Boltzmann transport theory, we explore the thermoelectric transport properties of the quasi-1D Bi_4RuI_2 . Our calculation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12264011), the Guangxi Key Research and Development Program, China (Grant No. Guike AB25069467), and the Scientific Research Startup Funds of Guilin University of Technology, China (Grant No. RD2400003871).

† Corresponding author. E-mail: mingxing@glut.edu.cn

results indicate that Bi_4RuI_2 exhibits extraordinarily low intrinsic interchain and intrachain lattice thermal conductivity of 0.349 and 1.851 (0.131 and 0.714) W/mK at 300 (800) K, respectively. The damped thermal transport properties originate from the low phonon group velocity and large lattice anharmonicity due to the heavy component elements, complex crystal structure, avoided-crossing effects, lone-pair electrons, and bonding hierarchy. Notably, the lattice thermal conductivity exhibits pronounced anisotropy, which is obviously smaller along the interchain direction than that along the intrachain direction due to the weaker vdW interactions between the 1D covalent chains. Furthermore, Bi_4RuI_2 achieves high figure-of-merit (ZT) values due to the high power-factor and low lattice thermal conductivity, which reaches maximum values of about 1.59 and 2.54 at 800 K along the interchain and intrachain directions by n-type carrier doping. These findings establish quasi-1D Bi_4RuI_2 as a promising candidate for high-performance low-dimensional thermoelectric materials.



Keywords: thermoelectric properties, first-principles study, Boltzmann transport theory, quasi-one-dimensional materials

DOI: 10.7498/aps.75.20251736

CSTR: 32037.14.aps.75.20251736



具有超低晶格热导率与优异热电性能的准一维材料 Bi_4RuI_2 的第一性原理研究

雷文 李欣怡 肖峰 宋欣雨 王金鹏 郭镇豪 明星

First-principles study on the ultra-low lattice thermal conductivity and excellent thermoelectric properties of the quasi-one-dimensional Bi_4RuI_2

LEI Wen LI Xinyi XIAO Feng SONG Xinyu WANG Jinpeng GUO Zhenhao MING Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080806 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251736

CSTR: 32037.14.aps.75.20251736

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251736>

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

第一性原理研究单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$)的热电性能

First-principles study of thermoelectric performance of monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$)

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

层状氮化物 BaMN_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)各向异性物理性质的第一性原理研究

First-principles study of anisotropic physical properties of layered nitride BaMN_2 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)

物理学报. 2025, 74(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241665>

AgBiSCL_2 光电与热电性能的第一性原理研究

First-principles study of photovoltaic and thermoelectric properties of AgBiSCL_2

物理学报. 2025, 74(18): 186303 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250650>

新型双过渡金属MXene热电输运性能第一性原理计算

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

物理学报. 2024, 73(14): 146301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240432>

并苯分子结的热电性质

Thermoelectric properties of acene molecular junctions

物理学报. 2023, 72(12): 124401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230354>

单层 Cu_2X 的热电性质

Thermoelectric properties of monolayer Cu_2X

物理学报. 2023, 72(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222015>