

# 单层 $\text{Cu}_2\text{X}$ 的热电性质

郑建军 张丽萍†

(中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

(2022年10月21日收到; 2023年1月29日收到修改稿)

具有低晶格热导率和高热电优值的二维 (2D) 材料可用于热电器件的制备. 本文通过第一性原理和玻尔兹曼输运理论, 系统地预测了单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的热电性质. 研究发现单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  较  $\text{Cu}_2\text{S}$  在室温下具有更低的晶格热导率 (1.93 W/(m·K) 和 3.25 W/(m·K)), 这源于其更低的德拜温度和更强的非谐性. 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 价带顶处的能带简并效应显著增大了其载流子有效质量, 导致 p 型掺杂下具有高的塞贝克系数和低的电导率. 在最优掺杂浓度下, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) n 型的功率因数 16.5 mW/(m·K<sup>2</sup>) (25.9 mW/(m·K<sup>2</sup>)) 远高于其 p 型的功率因数 1.1 mW/(m·K<sup>2</sup>) (6.6 mW/(m·K<sup>2</sup>)), 且随着温度的提升这一优势将更加明显. 温度为 700 K 时, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  在 n 型最优掺杂浓度下的热电优值可以达到 1.85 和 2.82, 高于 p 型最优掺杂浓度下的热电优值 0.38 和 1.7. 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的优良热电性能可与近期报道的许多先进的热电材料相媲美, 特别是单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的热电优值高于众所周知的先进热电材料——单层  $\text{SnSe}$  (2.32). 因此, 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 是一类具有优异性能和良好应用前景的潜在热电材料. 这些结果为后续探索 2D 热电材料的实验及应用提供了理论依据, 并为深入了解声子热输运对热电优值的影响提供了新的见解.

**关键词:** 第一性原理, 电导率, 热导率, 热电

**PACS:** 63.20.dk, 74.78.-w, 63.22.-m

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222015

## 1 引言

热电材料作为一种清洁、可持续利用的器件, 在解决能源问题方面具有广阔的前景, 吸引了大量研究人员的目光<sup>[1-5]</sup>. 目前主流的热电材料的能源转换效率仍很低, 导致其不能大规模应用. 热电性能的好坏通过无量纲的热电优值 ( $ZT$ ) 来描述,  $ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_l)$ ,  $S$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa_e$  和  $\kappa_l$  分别为电子热导率和晶格热导率. Seebeck 系数、电导率和电子热导率之间存在复杂关系但晶格热导率相对独立. 因此, 寻找低晶格热导率材料成为寻求高性能热电材料的重要途径. 近年来, 随着不断且深入的研究, 已经发现许多二维 (2D) 材料, 例如  $\text{Pd}_2\text{Se}_3$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Ti}_2\text{O}$ <sup>[7,8]</sup>,

$\text{SiTe}_2$ <sup>[9]</sup>,  $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ <sup>[10]</sup>,  $\text{SnS}_2$ <sup>[11]</sup> 及  $\text{CaAs}_3$ <sup>[12]</sup> 等由于低晶格热导率而具有高的热电优值. 实现材料的低晶格热导率可以通过掺杂等手段, 在  $\text{PbTe}$  中掺杂  $\text{Tl}$ <sup>[13]</sup> 或掺杂  $\text{Mn}$ <sup>[14]</sup>, 都能够显著降低材料的热导率, 从而实现热电性能的提高. 利用能带结构工程调整功率因数是提高材料热电性能的其他途径<sup>[15]</sup>, 包括寻找具有能带简并或复杂费米面<sup>[16]</sup> 特征的材料. 通过调整温度可以实现  $\text{PbTe}$ <sup>[17]</sup> 价带中轻带和重带相对位置的变化, 从而增大材料的能带简并度, 有效提升材料的 Seebeck 系数和热电优值. 此外, 采用合适的载流子浓度可以在兼顾 Seebeck 系数、电导率和电子热导率的情况下有效地优化材料的电输运性质. 基于上述的物理特性, 在本研究中采用多种理论依据以探寻单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的热电性能.

† 通信作者. E-mail: 3391@cumt.edu.cn

最近, 有研究表明二维  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 材料具有低的晶格热导率和高电子迁移率<sup>[18,19]</sup>, 这使得它们有望成为前景广阔的热电材料. 但目前对于二维  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 在热电方面的研究仍比较匮乏, 相关物理机理仍不明确. 本文基于第一性原理的计算方法对单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的热电性质展开系统研究, 通过电输运和热输运的计算, 得到两种材料的热电优值, 通过比较两种材料的物理性质差异, 研究影响材料热电优值的因素, 为探索新型热电材料提供指导和理论依据.

## 2 计算方法

本文理论计算全部基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP<sup>[20]</sup> 程序及前后处理软件 VASPKIT<sup>[21]</sup> 进行, 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 电子间的交换关联能采用广义梯度 GGA-PBE 近似<sup>[22]</sup>, 截断能设为 500 eV, 总能量收敛阈值设置为  $10^{-7}$  eV, 原子间受力设置为  $10^{-4}$  eV/Å. 经过验证, 上述参数已全部收敛. 为了避免层间的相互作用, 对单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 施加不小于 20 Å 的真空层. 使用  $30 \times 30 \times 1$  的 Monkhorst-Pack  $k$  点网格对布里渊区进行采样计算. 在计算单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的电子能带结构时, 由于 PBE 泛函方法通常低估带隙, 因此考虑了杂化泛函 (HSE06)<sup>[23]</sup> 以获得更为精准的电子结构和电输运系数. 通过基于 Boltzmann 输运理论 (BTE) 的 BoltzTraP2 程序<sup>[24]</sup> 与 VASP 程序的接口可以计算单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的电子输运系数 ( $S$ ,  $\sigma$  和  $\kappa_e$ ). 晶格热导率的计算采用了目前广泛使用的 VASP+Phonopy<sup>[25]</sup>+ShengBTE<sup>[26,27]</sup> 程序进行. 首先利用 VASP 结合 Phonopy 程序计算二阶力常数. 计算中采用有限位移法扩胞  $3 \times 3 \times 1$  计算, 并通过声子谱证明了单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的动力学稳定性. 三阶力常数根据收敛性要求采用  $3 \times 3 \times 1$  扩胞计算, 已考虑到第六近邻. 将前面得到的二阶力常数和三阶力常数作为 Sheng-

BTE 程序的输入文件, 得到了单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的热输运性质.

## 3 结果讨论

### 3.1 电子性质

二维结构的  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 空间群为  $P4212$ , 每个  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 原胞包含 2 个 X 原子和 4 个 Cu 原子. 图 1 所示为单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 原子结构的俯视图及侧视图, 在同一平面内, 每个 Cu 原子被两个 X 原子所夹, 构成类三明治结构. 优化后的结构参数如表 1 所示. 具体来说, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的晶格常数  $a$  为 5.02 Å 和 4.99 Å, Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 键长  $l$  分别为 2.22 Å 和 2.36 Å, Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )—Cu 键角  $\theta_1$  (扭转角  $\theta_2$ ) 分别为  $70.78^\circ$  ( $21.38^\circ$ ) 和  $66.16^\circ$  ( $22.08^\circ$ ), 所有上述结构参数都与 Chen<sup>[28]</sup> 的结果吻合. 根据 Born-Huang 稳定性准则<sup>[29]</sup>, 二维材料需要满足  $C_{66} > 0$  和  $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ . 通过对晶格进行有限变形计算得到的弹性张量如表 1 所示. 结果说明, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  是力学稳定的.

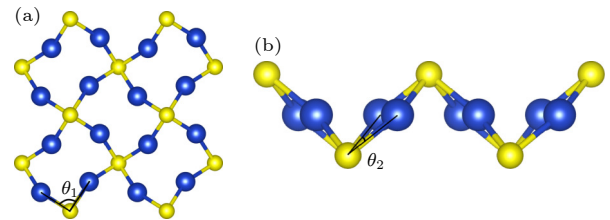


图 1 单层 Cu 原子和 X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 原子晶体结构的俯视图 (a) 和侧视图 (b), 蓝色大球体表示 Cu 原子, 黄色小球代表 X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 原子

Fig. 1. Top (a) and side (b) views of the crystal structure of monolayer Cu atoms and X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) atoms. Cu atoms are represented as blue large spheres and X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) atoms are represented as yellow small spheres.

图 2 (a), (b) 所示为单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的电子能带结构和分波态密度 (PDOS), 红色线是

表 1 晶格常数  $a$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 键长  $l$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )—Cu 键角  $\theta_1$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )—Cu 扭转角  $\theta_2$ , 弹性张量  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{66}$ , 带隙  $E_{\text{PBE}}$ ,  $E_{\text{HSE06}}$  由 PBE 和 HSE06 泛函计算实现  
Table 1. Lattice parameters  $a$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) bond lengths  $l$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )—Cu bond angle  $\theta_1$ , Cu—X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )—Cu twist angle  $\theta_2$ , elastic tensor  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{66}$ , electron bandgap  $E_{\text{PBE}}$ ,  $E_{\text{HSE06}}$  computed by PBE and HSE06.

	$a/\text{Å}$	$l/\text{Å}$	$\theta_1/^\circ$	$\theta_2/^\circ$	$C_{11}$ ( $C_{22}$ )/(N·m <sup>-1</sup> )	$C_{12}$ /(N·m <sup>-1</sup> )	$C_{66}$ /(N·m <sup>-1</sup> )	$E_{\text{PBE}}/\text{eV}$	$E_{\text{HSE06}}/\text{eV}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	5.02	2.22	70.78	21.38	34.7	2.3	19.6	0.23	1.15
$\text{Cu}_2\text{Se}$	4.99	2.36	66.16	22.08	37.2	7.8	17.5	0.16	1.05

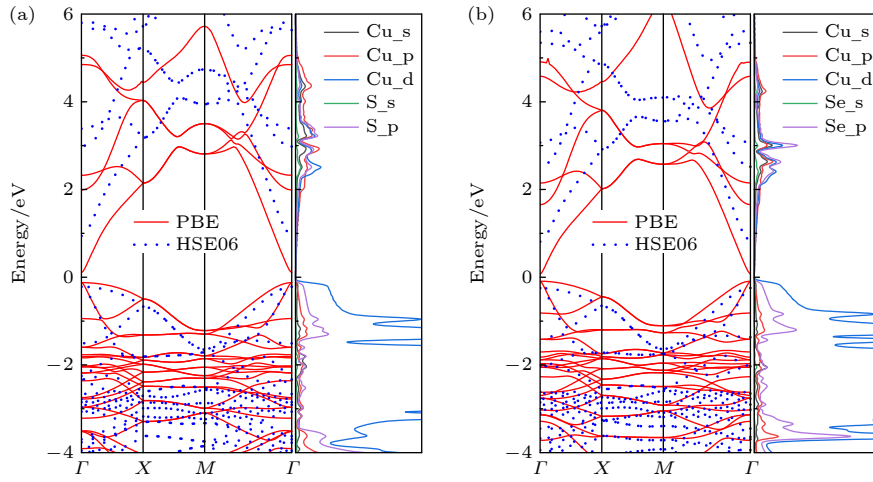


图 2 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  (a) 和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (b) 的能带及分波态密度

Fig. 2. The electronic band structures and projected density of states of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  (a) and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (b).

采用 PBE 泛函计算的结果, 蓝色点是 HSE06 泛函计算的结果, 分波态密度采用 PBE 泛函进行计算. 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  均为直接带隙半导体, 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 都位于  $\Gamma$  点. 采用 PBE 泛函得到的单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的带隙分别为 0.23 和 0.16 eV, 由于 PBE 泛函通常会低估带隙, 为得到更为精确结果, 在此基础上考虑 HSE06 泛函后带隙分别为 1.15 和 1.05 eV, 与文献 [28] 计算结果 1.139 和 1.059 eV 接近. 根据单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 电子的 PDOS 可以看出, 靠近费米面附近的价带主要来自 Cu 原子的 d 轨道和 X ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 原子的 p 轨道贡献, 宽的导带表明高电导率, 说明 n 型掺杂下有可能得到大的  $ZT$ . 对于单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), 在  $\Gamma$  点处的价带顶存在能带简并现象, 使

得价带顶附近的能带被更多的载流子所占据, 导致 VBM 附近 DOS 的斜率大于 CBM 附近 DOS 的斜率, 因此 p 型掺杂下具有更高的有效质量和 Seebeck 系数.

图 3 所示为单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的声子谱及声子的态密度, 声子谱无虚频, 说明该结构动力学稳定. 从图 3 可以看出, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  声子振动的最高频率分别为 11.6 和 9.2 THz,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  更低的声子振动频率可能导致其晶格热导率较  $\text{Cu}_2\text{S}$  低. 通过它们的声子态密度看出, 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的声学声子和部分低频光学声子主要由 Cu 原子贡献. 由于  $\text{Cu}_2\text{S}$  中 Cu 原子和 S 原子的质量相差较大, 在 6.3—8.5 THz 之间出现明显的声子带隙, 而  $\text{Cu}_2\text{Se}$  中 Cu 原子和 Se 原子的质

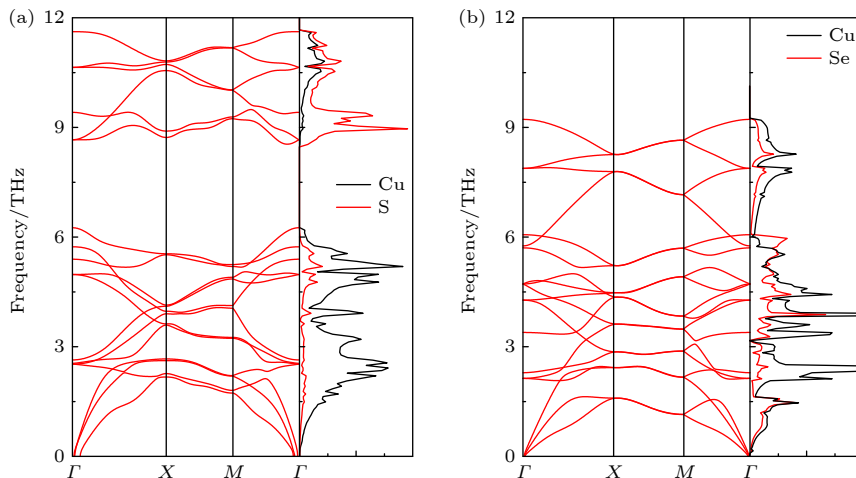


图 3 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  (a) 和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (b) 的声子谱和态密度

Fig. 3. Phonon dispersions and phonon density of states of the monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  (a) and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (b).

量相近, 因此其声子带隙很小, 仅为 0.08 THz. 单层  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 与单层  $\text{Ag}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>[30]</sup> 类似, 均由于 Se 元素更重的原子质量对光学支频率的抑制更加明显, 导致  $\text{Cu}_2\text{Se}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) 的声子振动频率低于  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 的声子振动频率. 此外,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的晶格常数相对  $\text{Cu}_2\text{S}$  较小, 原子之间结合更为牢固, 具有较大的力常数, 这是其声子振动频率低于  $\text{Cu}_2\text{S}$  的另一个原因.

### 3.2 晶格热导率

单层  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的晶格热导率计算, 考虑了层间耦合效应对 2D 材料热导率的影响, 采用如下公式对晶格热导率进行修正<sup>[31]</sup>:

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{SH} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \nu_{\lambda\alpha} \nu_{\lambda\beta} \tau_{\lambda}, \quad (1)$$

其中  $S$ ,  $\lambda$ ,  $C_{\lambda}$ ,  $\nu_{\lambda\alpha}$  ( $\nu_{\lambda\beta}$ ),  $\tau_{\lambda}$  分别对应表面积、声子模式、热容、 $\alpha$  ( $\beta$ ) 方向的群速度以及声子的弛豫时间.  $H$  表示为  $H_{A_2B} = h_{A_2B} + 2r_B$ ,  $h_{A_2B}$  为原子层厚度,  $r_B$  为 B 原子的范德瓦耳斯半径. 通过迭代

法计算得到的单层  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的晶格热导率与 Chen<sup>[28]</sup> 的预测结果相符, 晶格热导率随温度变化曲线如图 4(a) 所示. 室温下 (300 K), 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的晶格热导率分别为 3.25 W/(m·K) 和 1.93 W/(m·K), 低于二维 VI 族热电材料, 如  $\text{Ag}_2\text{S}$  (3.5 W/(m·K)),  $\text{Ag}_2\text{Se}$ <sup>[30]</sup> (2.3 W/(m·K)) 及其他典型二维材料如  $\text{SnP}_3$ <sup>[32]</sup> (4.97 W/(m·K)),  $\text{GeSe}$ <sup>[33]</sup> (5.81 W/(m·K)),  $\text{Stanene}$ <sup>[34]</sup> (5.9 W/(m·K)). 温度升至 700 K 时, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的晶格热导率分别可以降低到 1.38 和 0.89 W/(m·K). 晶格热导率随着温度的升高而降低, 这源于温度的升高导致声子-声子散射的增强<sup>[35]</sup>. 根据声子的玻尔兹曼输运理论, 晶格热导率与声子寿命和群速度的平方成正比<sup>[36]</sup>. 声子的平均自由程 (MFP) 等于声子群速度和声子寿命的乘积, 图 4(b) 所示为单层  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的晶格热导率与 MFP 的关系. 晶格热导率是所有声子模式对热导贡献之和, 单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  晶格热导率的一半来自于 MFP 低于 3.36 nm 的声子. 而在相同的 MFP 下, 单层  $\text{Cu}_2\text{S}$

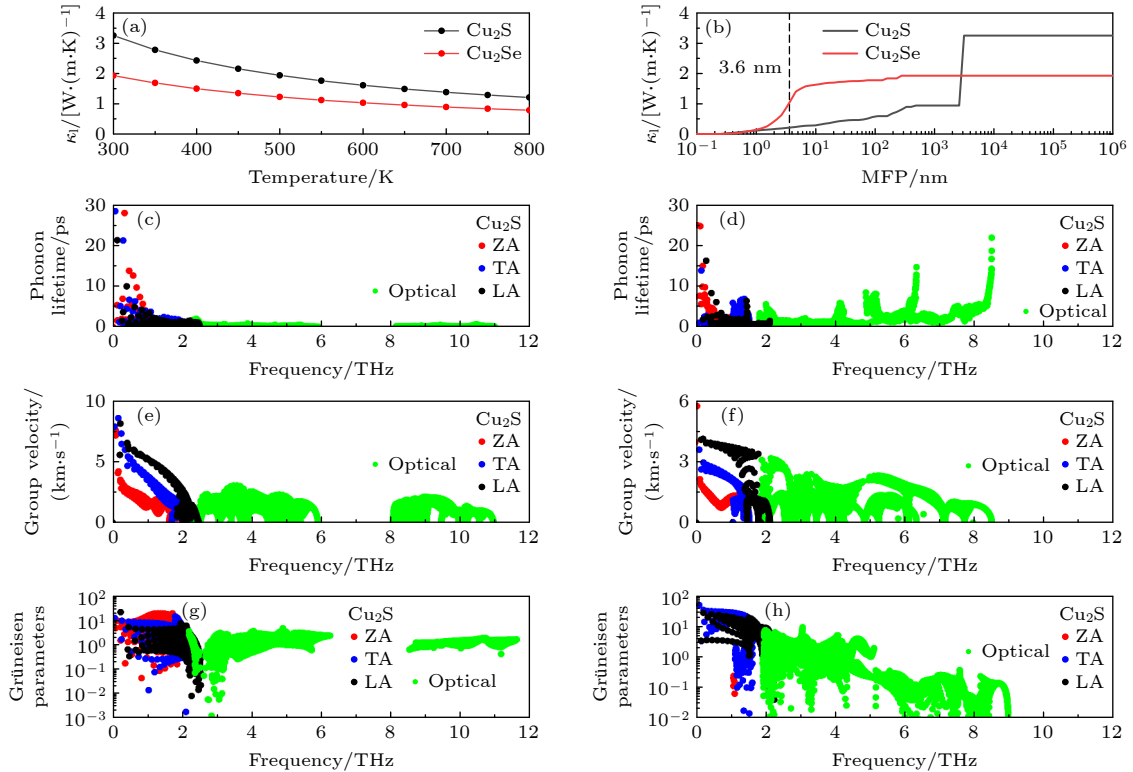


图 4 (a) 单层  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的晶格热导率随温度变化趋势; (b) 300 K 下单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的晶格热导率随平均自由程分布; (c), (d) 声子寿命随频率分布, (e), (f) 声子群速度随频率分布; (g), (h) Grüneisen 常数随频率分布

Fig. 4. (a) Lattice thermal conductivity as a function of the temperature; (b) lattice thermal conductivity of monolayer  $\text{Cu}_2X$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) as a function of the MFP at 300 K; (c), (d) phonon lifetime as a function of the phonon frequency; (e), (f) phonon group velocity as a function of the phonon frequency; (g), (h) the Grüneisen parameter as a function of the phonon frequency.

的声子对晶格热导率的贡献仅为 6.4%。通过非谐波的三声子散射率计算得到声子寿命<sup>[35]</sup>, 300 K 下声子寿命与声子频率的关系如图 4(c), (d) 所示。当声子频率较低时, 三声学支随声子频率的增大持续降低。此外, Cu<sub>2</sub>S 的高频光学支具有更低的声子寿命, 而 Cu<sub>2</sub>Se 的部分高频光学支具有高的声子寿命, 与 Cu<sub>2</sub>Se 更低的晶格热导率相违背。但晶格热导率还受到声子群速度的影响, 如图 4(e), (f)。晶格热导率主要由低频声子贡献, 对于单层 Cu<sub>2</sub>S (Cu<sub>2</sub>Se), ZA, TA, LA 声学支的最大声子速度分别为 7.5 (5.7), 8.5 (3.6), 8.1 (4.1) km/s, 分别与低晶格热导率 2D 材料 Ag<sub>2</sub>S (3.6, 7.2, 7.1) 和 Ag<sub>2</sub>Se (2.3, 2.8, 3.3)<sup>[30]</sup> 相近。当声子频率超过 2 THz 时, 光学声子对群速度的贡献不可忽略。与单层 Cu<sub>2</sub>S 相比, Cu<sub>2</sub>Se 具有更低的群速度, 这可能与其较低的截止频率及 ZA 支在靠近  $\Gamma$  点时非线性离散有关<sup>[37]</sup>。

晶格热导主要受声子间的非谐性效应影响, 是所有声子模式对热导贡献之和。根据 Slack 理论, 晶格热导率与原子质量、原子间键、晶体结构和非谐性有关, 其表达式如下<sup>[38]</sup>:

$$\kappa_l = \frac{A\bar{M}\Theta_D^3\delta^2}{\gamma^2 T}, \quad (2)$$

其中,  $A = \frac{1}{1 + 1/\gamma + 8.3 \times 10^5/\gamma^{2.4}}$ ,  $\bar{M}$ ,  $\gamma$ ,  $\Theta_D$ ,  $\delta^2$  分别是原子质量、Grüneisen 常数、德拜温度和单原子面积。显然, 相同条件下, 低的晶格热导率需要大的 Grüneisen 常数和低的德拜温度。Grüneisen 常数可以反映声子内部非谐散射的强弱, 它表征了声子频率和体积变化之间的关系<sup>[39]</sup>:

$$\gamma_{\lambda,q} = \frac{V}{\omega_{\lambda,q}} \frac{\partial \omega_{\lambda,q}}{\partial V}, \quad (3)$$

其中  $V$  和  $\omega_{\lambda,q}$  为单原子体积和声子频率。在图 4(g), (h) 中, 对于单层 Cu<sub>2</sub>X ( $X = S, Se$ ), 低频区域的声学支较光学支的  $\gamma$  更大, 对声子热传输有很好的抑制作用, 从而导致声子寿命更短, 群速度更低<sup>[30]</sup>。具体而言, 单层 Cu<sub>2</sub>Se 的 TA 模式和 LA 模式对  $\gamma$  贡献很大, 而单层 Cu<sub>2</sub>S 的三声子过程导致较低的

$\gamma$ 。对比发现, 单层 Cu<sub>2</sub>S 和 Cu<sub>2</sub>Se 的最大 Grüneisen 常数分别为 20.8 和 48.7, 远大于 Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se<sup>[30]</sup> 和 CSe<sup>[40]</sup> 等新发现的 2D 低热导率材料。因此, 单层 Cu<sub>2</sub>Se 更大的 Grüneisen 常数以及更短的 MFP 表征了其内部更强的声子非谐性效应, 为其更低的晶格热导率提供了合理解释。

影响晶格热导率的另一关键量——平均声学支的德拜温度通过下式计算<sup>[41]</sup>:

$$\frac{1}{\Theta_D^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\Theta_{ZA}^3} + \frac{1}{\Theta_{TA}^3} + \frac{1}{\Theta_{LA}^3} \right), \quad (4)$$

其中, 每个声学分支  $i$  ( $i = ZA, TA, LA$ ) 通过  $\Theta_i = h\omega_{i\max}/k_B$  计算,  $h$  和  $k_B$  分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。单层 Cu<sub>2</sub>S 和 Cu<sub>2</sub>Se 德拜温度的计算值分别为 111.7 和 82.8 K, 低于 CdS (260 K) 和 Stanene (198 K) 等低晶格热导率材料, 如表 2 所示。可以推断, 大的平均原子质量和较弱的原子键是其德拜温度较低的可能原因。

总的来说, 通过与其他 2D 材料对比, 可以发现低的德拜温度以及强的声子非谐性效应是单层 Cu<sub>2</sub>X ( $X = S, Se$ ) 具有低晶格热导率的主要原因。

### 3.3 热电特性

基于刚性能带近似, 电输运系数 (Seebeck 系数、电导率和电子热导率) 由电子的玻尔兹曼输运理论得到。对于热电材料, 载流子和声子之间的散射是主要的散射机制, 弛豫时间依赖散射机制:

$$\tau = \frac{\mu m^*}{e}, \quad (5)$$

其中,  $e$  为电子电量,  $m^*$  为载流子有效质量。利用形变势理论估算弛豫时间已应用在多种材料中, 是一种成熟可靠的方法。载流子迁移率通过 Bardeen 和 Shockley 提出的形变势理论计算<sup>[44]</sup>:

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d^* E_1^2}, \quad (6)$$

其中  $C_{2D}$  为二维材料的弹性模量,  $E_1$  为形变势常数,  $m_d$  为载流子的平均有效质量。由于单层 Cu<sub>2</sub>X ( $X = S, Se$ ) VBM 处的能带简并现象, 对载流子的

表 2 室温下部分 2D 材料的平均声学支的德拜温度  $\Theta_D$  和晶格热导率  $\kappa_l$

Table 2. The Debye temperature  $\Theta_D$  and lattice thermal conductivity  $\kappa_l$  of following 2D materials at room temperature.

	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> Se	PbI <sub>2</sub> <sup>[42]</sup>	CdS <sup>[43]</sup>	Stanene <sup>[34]</sup>	Germanene <sup>[34]</sup>
$\Theta_D/K$	111.7	82.8	69	260	198	352
$\kappa_l/(W \cdot (m \cdot K)^{-1})$	3.25	1.93	0.09	0.78	5.90	2.40

有效质量通过态密度有效质量进行修正<sup>[45]</sup>. VBM 处的态密度有效质量利用  $m_{dp}^* = \frac{2}{3} \left( \frac{3}{2}m_{dh}^* + \frac{3}{2}m_{dl}^* \right)$  计算得出, 其中  $m_{dp}^*$ ,  $m_{dh}^*$  和  $m_{dl}^*$  分别为空穴的态密度有效质量、重空穴的态密度有效质量和轻空穴的态密度有效质量. 基于单抛物带模型对 CBM 处的能带曲率直接计算以获取电子的有效质量. 对于单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ), n 型掺杂下的  $\mu$  和  $\tau$  远高于 p 型掺杂下的结果, 这源于电子的有效质量远小于空穴的有效质量. 计算结果如表 3 所示, 室温下单层  $Cu_2S$  空穴的弛豫时间为  $1.9 \times 10^{-14}$  s, 电子的弛豫时间为  $6.31 \times 10^{-13}$  s,  $Cu_2Se$  空穴的弛豫时间为  $1.08 \times 10^{-13}$  s, 电子的弛豫时间为  $9.21 \times 10^{-13}$  s.

基于  $ZT$  表达式可知, 相同条件下温度越高, 材料的  $ZT$  越大. 但有报道称, 单层  $Cu_2S/Se/Te$  系列材料在大电流和高温梯度下稳定性差<sup>[46–48]</sup>, 使其应用受到限制, 因此我们主要研究了单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 在中温梯度下的热电性能. 不同温度下 Seebeck 系数随载流子浓度的关系如图 5(a), (b) 所示, 在相同温度下,  $|S|$  随着载流子浓度的增大而减小. 由于单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 价带顶附近的能带简并, 导致空穴的有效质量远高于电子的有效质量, 因此在相同条件下 p 型掺杂下的 Seebeck 系数均高于 n 型掺杂下的 Seebeck 系数. 在 300–700 K 的温度范围内, Seebeck 系数随着温度的升高而增大, 且温度变化对 Seebeck 系数的贡献远小于载流子浓度的贡献. 电导率与载流子浓度的关系如图 5(c), (d) 所示, 温度升高, 载流子散射加强, 电导率随之降低. 对于单层  $Cu_2S$  和  $Cu_2Se$ , n 型掺杂的电导率远优于 p 型掺杂. 室温下, 当载流子浓度为  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  时, 单层  $Cu_2S(Cu_2Se)$  n 型掺杂下的电导率与 p 型掺杂下的电导率分别为  $2.8 \times 10^4 \text{ S/m}$  ( $4.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ ) 和  $2.6 \times 10^2 \text{ S/m}$  ( $1.6 \times 10^3 \text{ S/m}$ ), 其 n 型掺杂下的电导率比 p 型掺杂下的电导率高 108 (28) 倍左右, 温度升高导致 n 型掺

杂下的电导率相比 p 型掺杂下的电导率增长更快, 这源于 n 型掺杂下极小的有效质量和大的载流子迁移率. 根据图 2 (a), (b), 单层  $Cu_2S$  和  $Cu_2Se$  导带底的带宽远大于其价带顶, n 型掺杂下小的有效质量导致其具有高的载流子迁移率和大的弛豫时间, 进而导致其具有高的电导率. 图 5(e), (f) 是功率因数 (PF) 与载流子浓度的关系. 从图 5(e), (f) 可以看出, 功率因数随载流子浓度先增大再减小, 在最优载流子浓度条件下, n 型掺杂的功率因数高于 p 型掺杂的功率因数. 对于这两种材料来说, 电导率对功率因数的贡献较 Seebeck 系数更大. 具体而言, 温度为 300 K 时, 最优掺杂浓度下单层  $Cu_2S$  的 p 型和 n 型掺杂的最大 PF 分别为  $1.1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  和  $16.5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ; 单层  $Cu_2Se$  的 p 型和 n 型掺杂的最大 PF 分别为  $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  和  $25.9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ . 在计算时充分考虑了电子热导率的影响, 由于电子热导率与电导率完全成正比, 其随载流子浓度的分布规律几乎一致, 在文中不再叙述.

结合电子的输运系数和声子热输运的计算结果, 单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 的热电优值随载流子浓度分布如图 5(g), (h) 所示. 具体来说, 单层  $Cu_2S$  在 300 K 时 p 型和 n 型最优掺杂浓度下的  $ZT$  分别为 0.09 和 0.75; 对于单层  $Cu_2Se$ , p 型和 n 型最优掺杂浓度下的  $ZT$  分别为 0.63 和 1.38. 室温下, 单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 的最大  $ZT$  值均大于先前报道的高性能热电材料:  $Bi_2Te_3$ <sup>[49]</sup> (0.61),  $GeSe$ <sup>[33]</sup> (0.74),  $GaP_3$ <sup>[50]</sup> (0.86). 当温度达到 700 K 时, 单层  $Cu_2S$  和  $Cu_2Se$  在 n 型最优掺杂浓度下的  $ZT$  分别为 1.85 和 2.82, 高于 p 型最优掺杂浓度下的热电优值 0.38 和 1.7. 高的热电优值预示着  $Cu_2Se$  这种二维材料在热电领域有着广阔的应用前景, 且 n 型掺杂下的单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 具有更高的热电优值.

表 3 单层  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ) 的弹性模量  $C_{2D}$ 、载流子有效质量  $m^*$  ( $m_0$ ), 形势常数  $E_1$ , 载流子迁移率  $\mu$  和弛豫时间  $\tau$   
Table 3. Elastic modulus  $C_{2D}$ , effective mass  $m^*$  ( $m_0$ ), deformation potential constant  $E_1$ , carrier mobility  $\mu$  and relaxation time  $\tau$  of monolayer  $Cu_2X$  ( $X = S, Se$ ).

	Type	$C_{2D}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$m^*$	$E_1/\text{eV}$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1})$	$\tau/(10^{-14} \text{ s})$
$Cu_2S$	h	34.7	8.0	1.68	4.1	1.9
	e		0.15	2.1	$7.4 \times 10^3$	63.1
$Cu_2Se$	h	37.2	6.5	0.8	29.3	10.8
	e		0.2	1.56	$8.1 \times 10^3$	92.1

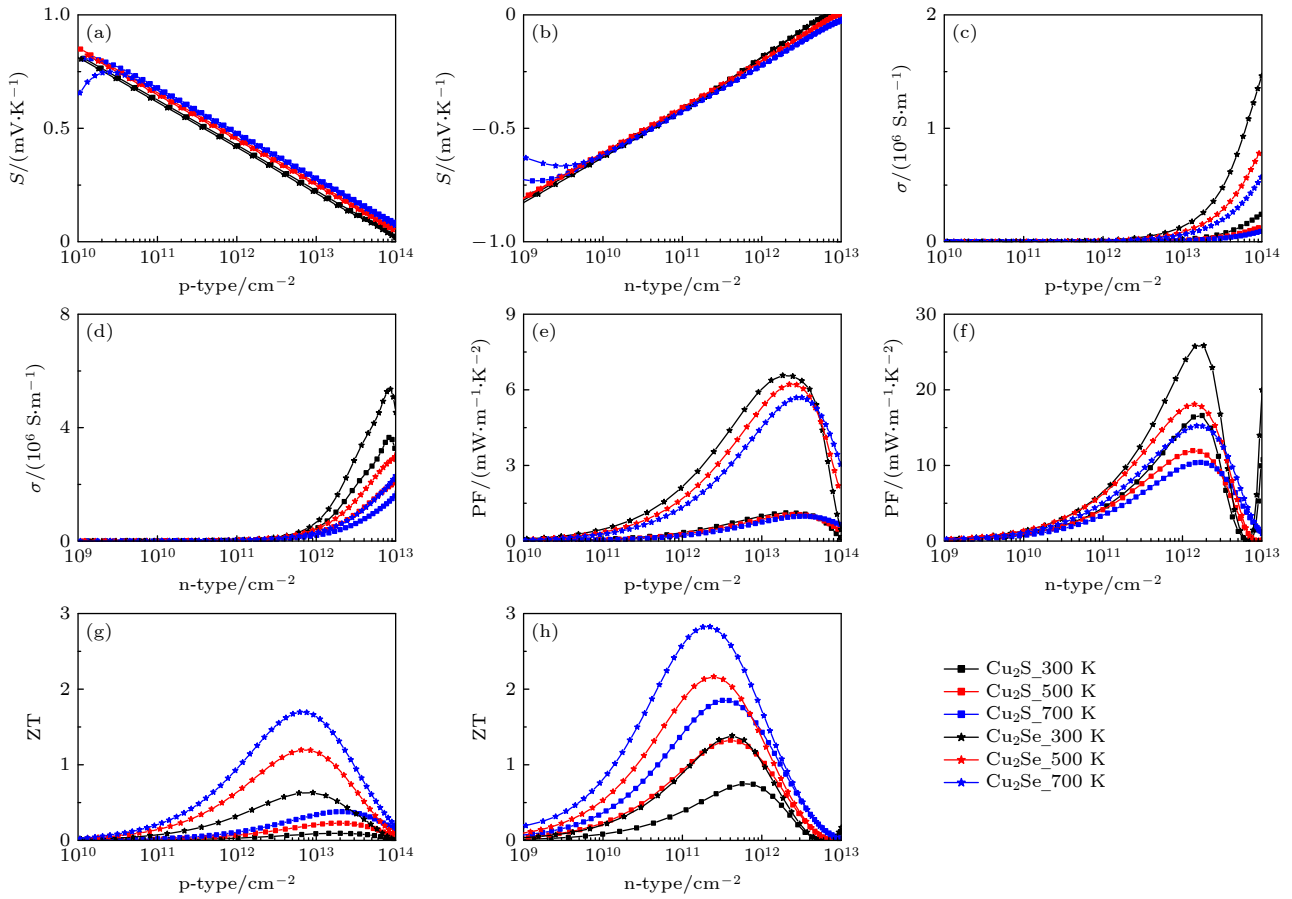


图 5 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的塞贝克系数 ((a), (b))、电导率 ((c), (d))、功率因数 ((e), (f))、热电优值 ((g), (h)) 与 p 型和 n 型掺杂下的载流子浓度的关系

Fig. 5. Seebeck coefficient ((a), (b)), conductivity ((c), (d)), power factor ((e), (f)),  $ZT$  ((g), (h)) as a function of carrier concentration for p-type and n-type doping of monolayer  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ).

## 4 结 论

通过第一性原理计算, 在晶体结构参数优化后的基础上, 利用弹性张量和声子色散证明了单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 的力学稳定性. 声子输运方面, Se 原子质量比 S 原子更大, 显著地抑制了声学支频率, 导致  $\text{Cu}_2\text{Se}$  声子的截止频率更低; 单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  具有更低的德拜温度和更强的非谐性效应是其晶格热导率较单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  更低的原因. 基于上述结果, 温度升高导致的自由电子加速使得晶格热导率明显下降,  $\text{Cu}_2\text{Se}$  较  $\text{Cu}_2\text{S}$  的晶格热导率更低, 在 300 K 时仅为  $1.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 更适合用于热电器件. 电输运方面, 单层  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 对于 n 型掺杂具有极高 PF (300 K 下约  $16.5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  和  $25.9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ), 这主要源于载流子小的有效质量. 因此, 700 K 下单层  $\text{Cu}_2\text{S}$  和  $\text{Cu}_2\text{Se}$  的最佳  $ZT$  约为 1.85 和 2.82. 结果表明, 单层  $\text{Cu}_2\text{Se}$  是比  $\text{Cu}_2\text{S}$

更为优异的热电材料, 在 300—700 K 的中低温范围内具有优异的热电转换效率.

## 参考文献

- [1] Yang J, Stabler F R 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1245
- [2] Sootsman J, Chung D Y, Kanatzidis M 2009 *Angew. Chem.* **48** 8616
- [3] Rowe D M 1986 *Appl. Energy* **24** 139
- [4] Sales B 2002 *Science* **295** 1248
- [5] Zhang X, Zhao L D 2015 *J. Materiomics* **1** 92
- [6] Naghavi S S, He J, Xia Y, Wolverton C 2018 *Chem. Mater.* **30** 5639
- [7] Sajjad M, Singh N, Sattar S, Wolf S D, Schwingenschlöggl U 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 3004
- [8] Huang H H, Xing G, Fan X, Singh D J, Zheng W T 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5094
- [9] Wang Y, Gao Z, Zhou J 2019 *E Low dimens. Syst. Nanostruct.* **108** 53
- [10] Xu B, Xia Q, Zhang J, Ma S, Wang Y, Xu Q, Li J, Wang Y 2020 *Comput. Mater. Sci.* **177** 109588
- [11] Shafique A, Samad A, Shih Y H 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 20677
- [12] Liu X, Zhang D, Wang H, Chen Y, Wang H, Ni Y 2021 *Phys.*

- Chem. Chem. Phys.* **23** 24039
- [13] Heremans J P, Jovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [14] Tan X, Shao H, Hu T, Liu G Q, Ren S F 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 095501
- [15] Pei Y, Wang H, Snyder G J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [16] Reshak A H, Khan S A 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **354** 216
- [17] Pei Y Z, Shi X Y, Lalonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [18] Yu J, Li T, Nie G, Zhang B P, Sun Q 2019 *Nanoscale* **11** 10306
- [19] Liu W, Shi X, Hong M, Yang L, Moshwan R, Chen Z G, Zou J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 13225
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 8207
- [24] Madsen G K H, Carrete J, Verstraete M J 2018 *Comput. Phys. Commun.* **231** 140
- [25] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 1341
- [26] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [27] Li W, Mingo N, Lindsay L, Broido D A, Stewart D A, Katcho N A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195436
- [28] Chen X, Wang D, Liu X, Li L, Sanyal B 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 2925
- [29] Born M, Huang K 1955 *Am. J. Phys.* **23** 474
- [30] Zhang F, Zhu B, Guo H, Qiu J, Zheng K, Chen X, Yu J 2021 *Appl. Surf. Sci.* **550** 149230
- [31] Gao Z, Tao F, Ren J 2018 *Nanoscale* **10** 12997
- [32] Zhu X L, Zhang J R, Zhou P, Xie W X, Wang G F, Tian B 2019 *Nanoscale* **11** 19923
- [33] Guo S D, Wang Y H 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 034302
- [34] Peng B, Zhang H, Shao H, Xu Y, Ni G, Zhang R, Zhu H 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245420
- [35] Zhang W, Zhang X Q, Liu L, Wang Z, Li Z G 2021 *Chin. Phys. B* **30** 526
- [36] Ziman J M 1963 *International Series of Monographs on Physics* (Oxford: Clarendon) p168
- [37] Carrete J, Li W, Lindsay L, Broido D A, Gallego L J, Mingo N 2016 *Mater. Res. Lett.* **4** 204
- [38] Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [39] Broido D A, Ward A, Mingo N 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014308
- [40] Lv B, Hu X, Liu X, Zhang Z, Song J, Luo Z 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 17833
- [41] Morelli D T, Heremans J P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5126
- [42] Bolen E, Deligoz E, Ozisik H 2021 *Solid State Commun.* **327** 114223
- [43] Mohanta M K, Sarkar A D 2020 *ACS Appl. Mater.* **12** 18123
- [44] Peng B, Zhang H, Shao H, Xu K, Ni G, Li J, Zhu H, Soukoulis C M 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 2018
- [45] Wang N 2022 *Ph. D Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China) (in Chinese) [王宁 2022 博士论文 (成都: 电子科技大学)]
- [46] Qiu P, Agne M T, Liu Y, Zhu Y, Chen H, Mao T, Yang J, Zhang W, Haile S M, Zeier W G, Janek J, Uher C, Shi X, Chen L, Snyder G J 2018 *Nat. Commun.* **9** 2910
- [47] Brown D R, Day T, Caillat T, Snyder G J 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 2014
- [48] Miyatani S Y, Suzuki Y 1953 *J. Phys. Soc. Jpn.* **8** 680
- [49] Maassen J, Lundstrom M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 093103
- [50] Sun Z H, Yuan K P, Chang Z, Bi S P, Zhang X L, Tang D W 2020 *Nanoscale* **12** 3330

# Thermoelectric properties of monolayer $\text{Cu}_2\text{X}$

Zheng Jian-Jun    Zhang Li-Ping<sup>†</sup>*(School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)*

( Received 21 October 2022; revised manuscript received 29 January 2023 )

## Abstract

Two-dimensional (2D) materials with lower lattice thermal conductivities and high figures of merit are useful for applications in thermoelectric (TE) devices. In this work, the thermoelectric properties of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  are systematically studied through first-principles and Boltzmann transport theory. The dynamic stability of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  through elastic constants and phonon dispersions are verified. The results show that monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  have small lattice constants, resulting in lower phonon vibration modes. Phonon transport calculations confirm that monolayer  $\text{Cu}_2\text{Se}$  has lower lattice thermal conductivity (1.93 W/(m·K)) than  $\text{Cu}_2\text{S}$  (3.25 W/(m·K)) at room temperature, which is due to its small Debye temperature and stronger anharmonicity. Moreover, the heavier atomic mass of Se atom effectively reduces the phonon frequency, resulting in an ultra narrow phonon band gap (0.08 THz) and a lower lattice thermal conductivity for monolayer  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . The band degeneracy effect at the valence band maximum (VBM) of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  significantly increase their carrier effective mass, resulting in higher Seebeck coefficients and lower conductivities under p-type doping. The electric transport calculation at room temperature shows that the conductivity of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) under n-type doping about  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  is  $2.8 \times 10^4 \text{ S/m}$  ( $4.5 \times 10^4 \text{ S/m}$ ), obviously superior to its conductivity about  $2.6 \times 10^2 \text{ S/m}$  ( $1.6 \times 10^3 \text{ S/m}$ ) under p-type doping. At the optimum doping concentration for monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), the n-type power factor is  $16.5 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  ( $25.9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ), which is far higher than p-type doping  $1.1 \text{ mW}/\text{m}\cdot\text{K}^2$  ( $6.6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ). Through the above results, the excellent figure of merit of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) under optimal n-type doping at 700 K can approach to 1.85 (2.82), which is higher than 0.38 (1.7) under optimal p-type doping. The excellent thermoelectric properties of monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) are comparable to those of many promising thermoelectric materials reported recently. Especially, the figure of merit of monolayer  $\text{Cu}_2\text{Se}$  is larger than that of the well-known high-efficient thermoelectric monolayer  $\text{SnSe}$  (2.32). Therefore, monolayer  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  are potential thermoelectric materials with excellent performances and good application prospects. These results provide the theoretical basis for the follow-up experiments to explore the practical applications of 2D thermoelectric semiconductor materials and provide an in-depth insight into the effect of phonon thermal transport on improvement of TE transport properties.

**Keywords:** first-principles, conductivity, thermal conductivity, thermoelectric**PACS:** 63.20.dk, 74.78.-w, 63.22.-m**DOI:** 10.7498/aps.72.20222015<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: 3391@cumt.edu.cn

## 单层 $\text{Cu}_2\text{X}$ 的热电性质

郑建军 张丽萍

### Thermoelectric properties of monolayer $\text{Cu}_2\text{X}$

Zheng Jian-Jun Zhang Li-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 086301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222015

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222015>

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

#### 硒化亚铜薄膜热电性能研究进展

Research progress of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  thin film thermoelectric properties

物理学报. 2021, 70(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201677>

#### 高性能 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thermoelectric thin films

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

#### 具有本征低晶格热导率的硫化银快离子导体的热电性能

Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity

物理学报. 2019, 68(9): 090201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190073>

#### GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

#### $\text{Co}_2$ -基Heusler合金 $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ ( $x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ )的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for  $\text{Co}_2$ -based Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75$ )

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

#### 第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>