

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*

余跃¹⁾ 杨恒玉²⁾ 周五星¹⁾ 欧阳滔²⁾ 谢国锋^{1)†}

1) (湖南科技大学材料科学与工程学院, 新能源储存与转换先进材料湖南省重点实验室, 湘潭 411201)

2) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

(2022年11月23日收到; 2023年1月25日收到修改稿)

单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$) 是最近预测的一种二维层状材料, 它们不仅拥有高的光吸收系数, 同时还有较高的载流子迁移率, 这意味着它们在光电和热电领域可能有较好的应用前景. 本文通过第一性原理和玻尔兹曼输运理论系统地研究了这两种材料的热电性质. 结果表明, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 在室温下展现较低的晶格热导率, 沿 armchair 方向分别为 $3.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $3.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, zigzag 方向分别为 $4.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $3.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这主要是由低的声子群速度、大的格林艾森参数以及小的声子弛豫时间造成的. 基于 HSE06 泛函计算出的能带结构表明单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 是带隙值为 1.21 eV 的直接带隙半导体, 而单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 是带隙值为 1.13 eV 的间接带隙半导体. 价带上明显的双重简并现象使得单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 具有较大的塞贝克系数, 其中 300 K 时沿 armchair 方向分别达到了 $1800 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $2070 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 对于具有较小晶格热导率和较高功率因子的单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 而言, 它们的热电性能是非常值得期待的. 本文计算表明, 当处于最佳的 n 型掺杂时, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 在 500 K 时都具有较高的热电优值, 在两个方向的最大值分别为 3.06 (armchair 方向) 和 3.51 (zigzag 方向), 以及 3.21 (armchair 方向) 和 2.54 (zigzag 方向), 这意味着它们在中温热电应用领域存在较大的应用价值.

关键词: 热电性能, 层状材料, 第一性原理计算

PACS: 72.20.Pa, 84.60.Rb, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20222244

1 引言

实现“双碳”的宏伟目标, 关键在于大力推广清洁能源和提高能源的利用效率. 在工业领域温度位于中温区 ($60\text{--}225 \text{ }^\circ\text{C}$) 的低品质余热约占全社会总能耗的 15% , 大量的工业余热资源未能被有效利用, 随介质直接排放到环境中, 造成严重的环境污染和能源浪费. 热电材料是可将热能与电能直接相互转换且对环境友好的新能源材料, 其温差发电效应在低品质工业余热的回收利用上具有极大的优

势和应用前景, 其热电转化效率可以通过无量纲热电优值 ZT 来描述^[1,2]:

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

式中, 分子 $S^2\sigma$ 是功率因子 (包括塞贝克系数 S 和电导率 σ); T 是绝对温度; 分母为晶格热导率 κ_l 和电子热导率 κ_e 之和. 一般来说, 热电材料的商业应用标准要求其 ZT 值要高于 1 , 而具有高 ZT 值的热电材料通常要有高的功率因子或低的晶格热导率, 或者两者同时具备^[3-5]. 传统的热电材料在中温区的转换效率不够高, 严重制约其大规模应用,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874145) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xieguofeng@hnust.cn

因此寻找在中温区具有优良热电性能的材料具有重要的科学意义. 近年来由于纳米技术的发展, 不断有新的热电材料被发现, 其中层状材料因其特殊的晶体结构和输运性质引起人们的广泛关注.

近年来层状材料在热电领域因其独特的晶体结构和优异的电子性能备受关注^[6–11]. 经研究发现将其降维后不仅会增强界面散射, 减小晶格热导率^[12,13], 同时还会导致价带(导带)变窄, 增大载流子有效质量和塞贝克系数, 进而提高了热电性能^[14–16]. 例如, 块体相的Bi基三元化合物Bi₂O₂S^[17]和Bi₂O₂Se^[18,19], 它们本身就具有很小的晶格热导率, 但二维单层结构却拥有更小的晶格热导率和更好的热电性能. Huang等^[20]预测的单层Mg₃Sb₂表现出了小的晶格热导率和大的 ZT 值(600 K时 >2), 其热电性能也远高于对应的块体结构的. 因此, 低维层状材料的引入为调控热电性能提供了新的思路, 并极大地刺激了其他二维层状热电材料的探索.

近期, 由Zhu等^[21]理论预测的磷烯衍生物——单层Ge₂X₄S₂ ($X = P, As$), 具有类似于GeP₃的层状六方晶体结构^[22,23]. 目前已知的类似结构中, 如单层SnP₃^[24], InP₃^[25], SbP₃和GaP₃^[26]都表现出了较低的晶格热导率和优异的热电性能, 这大大地提高了研究单层Ge₂X₄S₂热电性质的兴趣. 基于第一性原理和玻尔兹曼输运理论, 本文系统地研究了这两种材料的声子和电子输运性质. 结果证明, 单层Ge₂P₄S₂和Ge₂As₄S₂在300 K时沿armchair方向具有较低的晶格热导率, 分别为 $3.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $3.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 另外, 价带的双重简并使得这两种材料都具有较大的塞贝克系数. 单层Ge₂X₄S₂基于其弱的声子输运能力和良好的电子输运性质, 展现了优异的热电性能. 其中, 单层n型掺杂的Ge₂P₄S₂在500 K时最大 ZT 值达到了3.51(zigzag方向), 在中温区优异的热电性能表明它在工业余热发电方面有很好的应用前景. 本文的理论计算研究也将激发实验科学家对这类材料制备、表征以及热电性能调控的研究兴趣.

2 计算方法

基于第一性原理和密度泛函理论, 结合Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) 软件^[27]计算了单层Ge₂X₄S₂ ($X=P, As$) 的热电性质. 为了避

免层间的耦合作用, 沿 Z 方向设置了一个厚度为30 Å的真空层, 并通过vdW-DF2方法^[28]修正了范德瓦尔斯相互作用. 计算中, 本文采用Generalized Gradient Approximation (GGA) 中的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 交换关联泛函^[29,30]. 在结构弛豫时, 使用了500 eV的平面波截断能和 $11\times 11\times 1$ 的 K 点网格, 总能和每个原子间相互作用力的收敛标准分别设置为 $10^{-7} \text{ eV}\cdot\text{Å}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ eV}\cdot\text{Å}^{-1}$.

通过求解玻尔兹曼输运方程计算了单层Ge₂X₄S₂ ($X = P, As$) 的声子输运性质. 其中, 在 $3\times 3\times 1$ 的超胞中使用 $3\times 3\times 1$ 的 K 点网格, 使用VASP结合Phonopy软件^[31]获得二阶原子间力常数矩阵(2nd IFCs), 并计算得到了声子色散曲线. 基于有限差分的方法, 使用thirdorder.py程序^[32]求得三阶力常数(3rd IFCs). 本文考虑到第七近邻原子的相互作用. 将2nd和3rd IFCs作为输入, 通过ShengBTE软件包求解并获得了材料的晶格热导率^[33]. 为了获得更精确的晶格热导率, 本文引入了 $50\times 50\times 1$ 的致密 K 点网格.

本文还通过玻尔兹曼输运理论和刚性带近似的方法对其电子输运性质进行了研究. 以塞贝克系数和电导率为代表的电子输运性质是在BoltzTrap软件包^[34]中实现的, 这里的计算选取了 $45\times 45\times 1$ 的 K 点网格. 电子能带结构是基于Heyd-Scuseria-Ernzerhof(HSE06) 杂化泛函^[35]计算获得. 另外, 基于形变势理论^[36,37], 本文还采用弛豫时间近似的方法计算了这两种材料的载流子迁移率和弛豫时间. 这种方法在能量尺度的影响下变化较小, 并且已经准确地验证了许多材料的热电性质^[38,39].

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与声子色散

图1(a)和图1(b)呈现了单层Ge₂X₄S₂的几何结构(空间群为 $P\bar{3}m1$, No.164)和对应的布里渊区. 从图中可以看到单层Ge₂P₄S₂和Ge₂As₄S₂都表现出了类似于单层InP₃的褶皱结构, 这能够增加声子散射并降低晶格热导率. 这两种材料的每个原胞都由两个Ge原子、四个 X 原子和两个S原子组成, 其中每个Ge原子同时与两个 X 原子和一个S原子相连. 完全弛豫后的结构参数如表1所列, 这与Zhu等^[21]的理论预测值是一致的. 为了了解

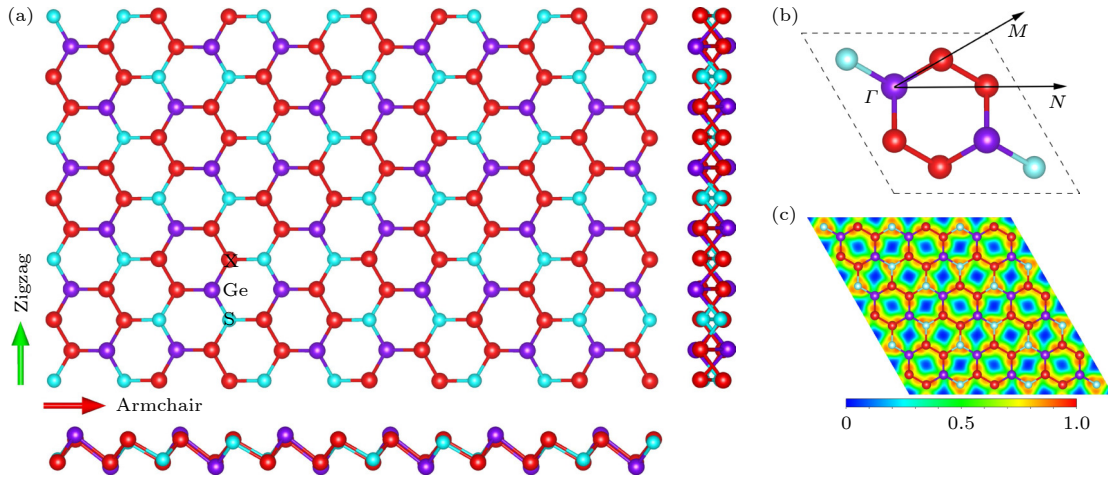


图 1 (a) 单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的几何结构; (b) 对应的布里渊区; (c) 局域电荷密度. 其中紫色、红色以及蓝色球分别是 Ge 原子、P(As) 原子和 S 原子

Fig. 1. (a) The structure of monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$; (b) schematic diagram of the Brillouin zone; (c) electron localization function, where the purple, red and blue balls are Ge atoms, P (As) atoms and S atoms, respectively.

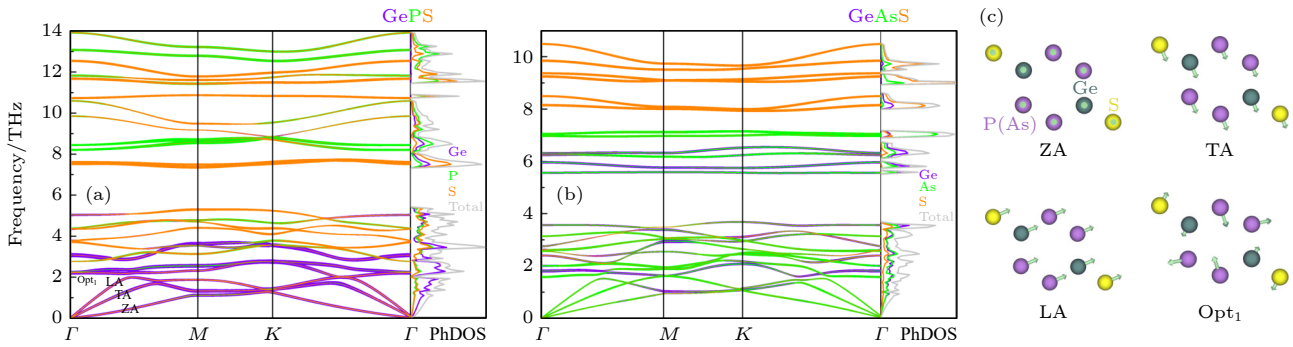


图 2 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (a) 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ (b) 的声子色散和对应的声子态密度, 以及它们对应的振动模式 (c)

Fig. 2. Phonon Spectrum and density of state for monolayer $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (a) and $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ (b), the corresponding vibration modes of acoustic phonon branches (ZA, TA, and LA) and the lowest optical branch (Opt_1) near and at Γ point.

这两种材料的成键特性, 计算了它们的电子局域函数 (ELF). 如图 1(c) 所示, 当 $\text{ELF} = 0$ 时代表没有电子, $\text{ELF} = 0.5$ 对应于自由电子气, $\text{ELF} = 1$ 表示完全局域化. 可以发现所有原子键区 ELF 值都在 0.5 以上, 尤其是 P—P(As—As) 键的 ELF 值在 0.75 以上, 说明它们是由强的共价键组成, 大大提高了晶体稳定性^[40–42]. 为了比较准确地计算 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的热导率和电导率, 并与其他单层材料进行比较, 应用文献 [24] 的方法计算了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的有效厚度. 如图 1) 所示, $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 最上层和最下层的原子都是 Ge 原子, 这两层 Ge 原子的垂直距离加上 2 倍的 Ge 原子平均范德瓦耳斯半径, 定义为单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的有效厚度. Ge 原子的平均范德瓦耳斯半径为 2.32 Å^[43], 可计算出单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的有效厚度分别为 6.57 Å 和 6.49 Å.

表 1 弛豫后的结构参数

Table 1. The parameters of optimal structure.

晶格常数/Å	键长/Å			
	Ge—S	Ge—As (P)	As—As (P—P)	
$\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$	7.10	2.48	2.60	2.48
$\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$	6.77	2.50	2.49	2.21

图 2(a) 和图 2(b) 为单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的声子色散曲线和声子态密度 (PhDOS). 从中可以清楚地看到这两种材料的声子谱都没有虚频, 这说明它们的结构是动态稳定的. 通过使用 ab initio molecular dynamic(AIMD) 模拟表明单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 可以在 800 K 下保持热力学稳定^[21]. 图 2(a) 和图 2(b) 中还可以看到声子色散曲线由 3 条声学支 (其中包括纵向模 LA、横向模 TA 和面外模 ZA) 和 21 条光学支组成. 由于 As 原子质量大于 P 原子, 导致单

层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的声子色散曲线的频率都低于单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 的, 这意味着单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 具有更小的声子群速度. 进一步分析发现, 单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 声学支与最低光学支在 M 点简并在一起, 这意味着强的光声耦合作用和小的晶格热导率^[44-47]. 图 2(c) 为单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的 ZA, TA, LA 模和最低光学分支的振动模式. 从图 2(c) 中可以看出, 低频下 ZA 模的所有原子沿面外方向运动, TA 模与 LA 模分支的所有原子都是在面内做同向运动. 而在最低的光学模 Opt_1 中, Ge 与 S 原子在中间层中沿相反方向移动, P 原子以及 As 原子在平面内无序运动, 这种多原子的混合运动将大大地抑制声子的传输并降低晶格热导率.

3.2 声子输运性质

材料的晶格热导率是所有声子模贡献的总和^[48,49], 是影响其热电性能的重要因素之一, 可通过求解玻尔兹曼输运方程获得^[50]

$$\kappa_l = \frac{1}{V} \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} \tau_{\lambda}, \quad (2)$$

其中 C 为热容; v 为声子群速度; τ 为弛豫时间; λ 为声子模式. 基于玻耳兹曼输运方程并通过 ShengBTE 软件包本文计算得到了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的晶格热导率与温度的函数图, 如图 3(a) 所示. 其中, 在 300 到 800 K 的温度范围内, 晶格热导率与温度之间存在明显的反比关系, 其值随温度的增加而减小. 这种现象主要是由于声子散射随温度的升高而增强造成的, 这在许多材料中都得到了证实^[51,52]. 在 300 K 时单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 沿 armchair 方向和 zigzag 方向的晶格热导率分别为 $3.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $4.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的相应值分别为 $3.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $3.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这远低于一些经典的层状材料, 如 MoS_2 ($26.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[53] 和 phosphorene ($83.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[54]. 图 3(b) 是室温下累积导热系数与声子频率的关系图, 它反映了不同频率的声子对总晶格热导率的贡献. 结果表明, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的声子分支 ($< 2 \text{ THz}$ 的低频区域) 在两个方向上对总晶格热导率的都贡献超过了 90%. 为了进一步研究各声子分支对晶格热导率的贡献, 本文计算了如图 3(c) 所示的各声子模

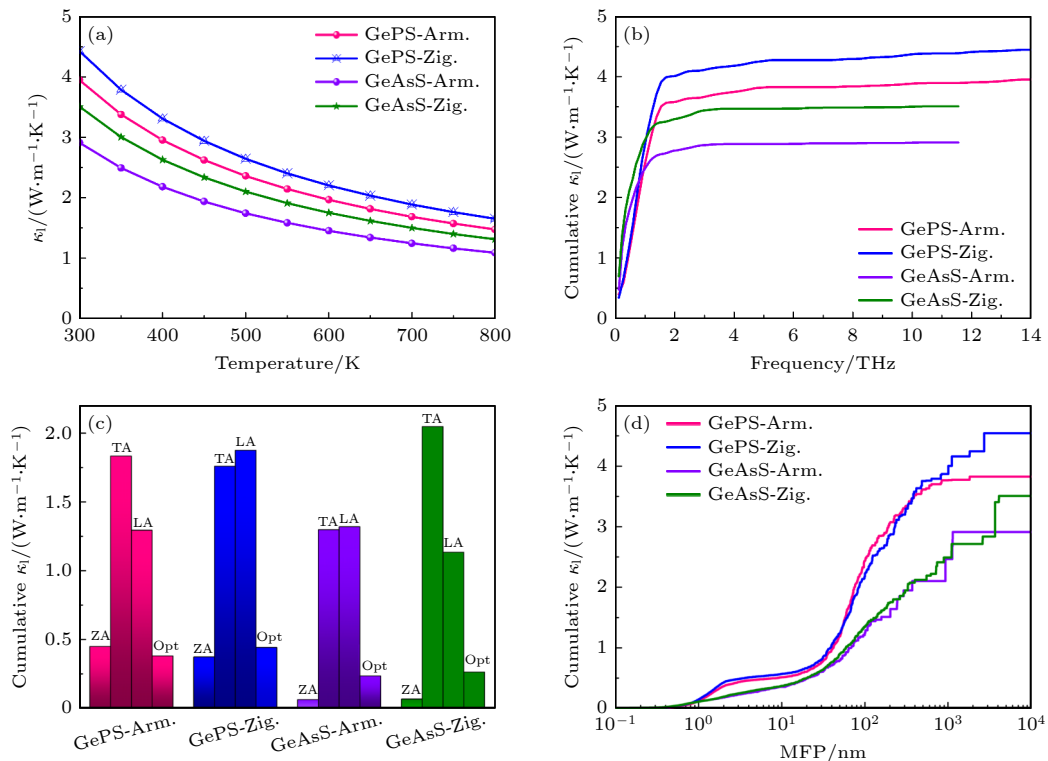


图 3 单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的晶格热导率与温度的关系 (a), 累积晶格热导率与频率的关系 (b), 各分支对累积晶格热导率的贡献 (c), 累积晶格热导率与声子平均自由程的关系 (d)

Fig. 3. (a) Lattice thermal conductivity with respect to temperature, (b) cumulative lattice thermal conductivity as function of frequency, (c) the contribution of phonon acoustic mode (ZA, TA, LA) and optical modes (Opt) to the total lattice thermal conductivity, (d) cumulative lattice thermal conductivity as a function of mean free path (MFP) of monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$.

对总晶格热导率的相对贡献. 对单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 而言, 当热流沿 armchair 方向时, 各分支对总晶格热导率贡献的顺序为 $\text{TA} > \text{LA} > \text{ZA} > \text{Opt}$, 而沿 zigzag 方向的贡献顺序为 $\text{LA} > \text{TA} > \text{Opt} > \text{ZA}$; 单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 在 armchair 方向的顺序依次为 $\text{LA} > \text{TA} > \text{Opt} > \text{ZA}$, 在 zigzag 方向的贡献依次为 $\text{TA} > \text{LA} > \text{Opt} > \text{ZA}$. 从图 3(c) 中可以看出, 这两种材料的热传输主要由 TA 模和 LA 模贡献. 此外, 本文还研究了尺寸效应对单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 热电性能的影响. 图 3(d) 是 300 K 下累积晶格热导率与平均自由程 (MFP) 的关系图, 可以看到随着 MFP 的增加, 累积晶格热

导率显著增加, 直到出现最大值. 值得注意的是, 自由程 100 nm 以上 MFP 的声子对热导率的贡献超过 50%, 这表明可以通过尺寸效应和纳米化进一步降低晶格热导率.

为了进一步分析晶格热导率, 使用以下公式计算了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 在室温下的声子群速度:

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

其中 $\omega_{\lambda,q}$ 是声子频率; q 是声子波矢的大小. 观察图 4(a) 和图 4(b) 发现这两种材料在低频区域都具有较小的声子群速度, 其中各声子模的群速度大小

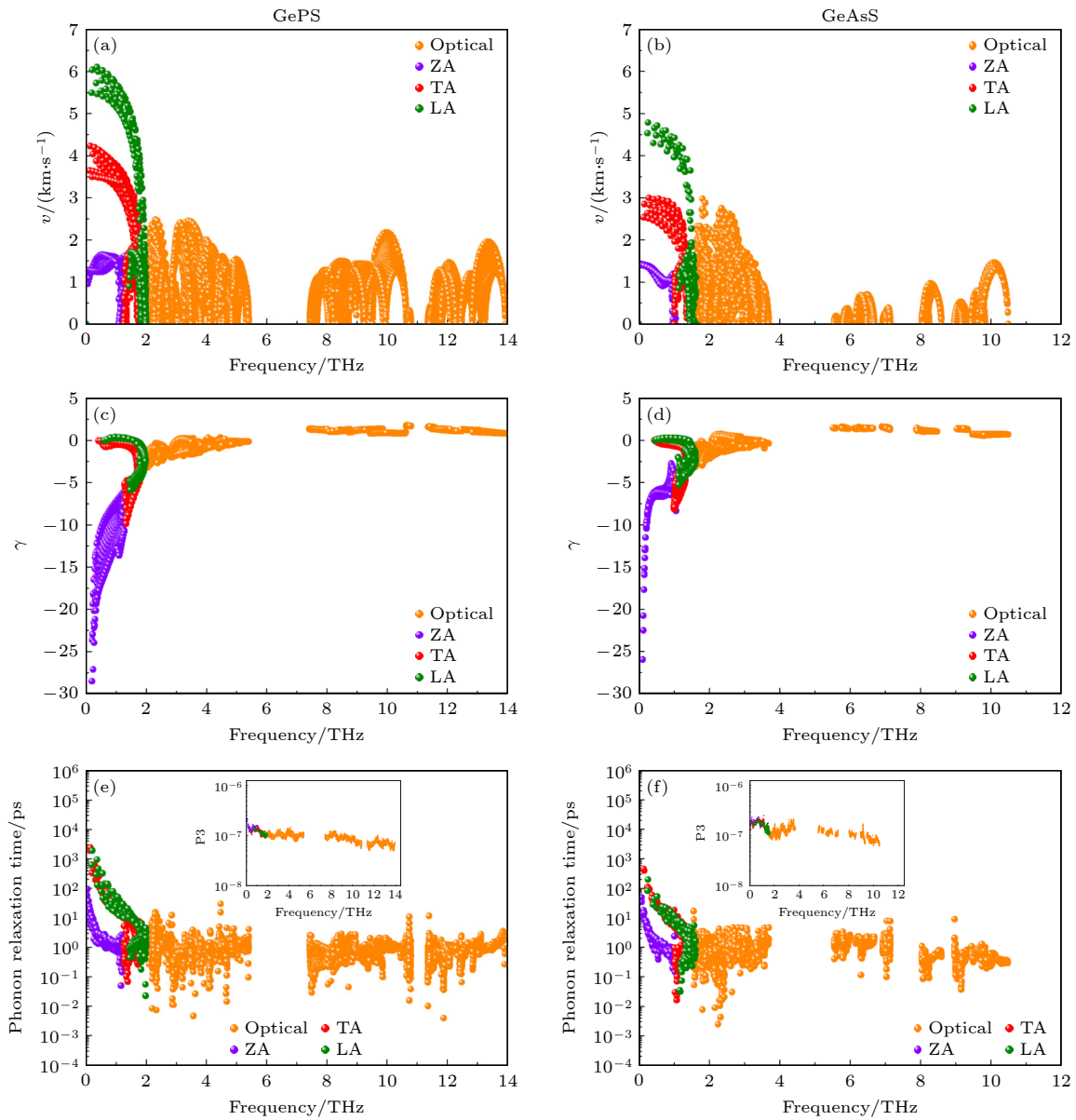


图 4 单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的声子群速度 (a), (b), 格林艾森参数 (c), (d), 声子弛豫时间和三声子散射相空间 (e), (f), 图 (e) 和图 (f) 中的插图为三声子散射相空间

Fig. 4. (a), (b) The phonon group velocity, (c), (d) Grüneisen parameters, and (e), (f) phonon relaxation time of monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$. The inset of Figure (e) and Figure (f) is three-phonon scattering phase space.

顺序依次为 LA>TA>ZA, 这与图 2 中各声子模不同的声子色散曲线斜率有关. 我们还可以看到其中单层 Ge₂As₄S₂ 的声子群速度更小, 这是它具有较小晶格热导率的重要原因.

另一个影响晶格热导率的关键参数是格林艾森参数 (γ), 它常用来描述非简谐作用, 而非简谐作用又决定了声子——声子相互作用的强度, 格林艾森参数绝对值越大, 声子输运能力越弱. 格林艾森参数可以通过下列公式计算得出:

$$\gamma_{\lambda,q} = -\frac{V}{\omega_{\lambda,q}} \frac{\partial \omega_{\lambda,q}}{\partial V}. \quad (4)$$

如图 4(c) 和图 4(d) 所示, 单层 Ge₂X₄S₂ 在低频区域格林艾森参数的绝对值非常大, 尤其是 ZA 模, 这大大地抑制了声子输运能力, 对获得低的晶格热导率是非常有利的.

还通过求解各散射过程计算出声子弛豫时间, 如图 4(e) 和图 4(f) 所示, 发现单层 Ge₂X₄S₂ 的低频声子分支具有较小的弛豫时间, 可与单层 SnP₃ 相比较^[24], 这与其三声子散射相空间 (P₃) 有很大关系. P₃ 是指三声子散射过程的可用空间^[55], 是决定声子弛豫时间的重要参数. 较高的 P₃ 值意味着有更多的空间用于三声子散射过程, 这通常是小的声子弛豫时间和低的热导率的标志^[56]. 从图 4(e) 和图 4(f) 的插图来看, 发现三个声学分支都具有较高的 P₃ 值. 通过对声子群速度、格林艾森参数和声子弛豫时间的深入分析, 揭示了单层 Ge₂X₄S₂ 具有较小晶格热导率的原因.

3.3 电子输运性质

计算了这两种材料的电子能带结构和对应的电子态密度 (DOS). 如图 5 所示, 可以清晰地看到

单层 Ge₂P₄S₂ 的导带最小值与价带最大值分别位于 Γ 点和 K 点, 带隙值为 1.13 eV, 这说明它是一种间接带隙半导体. 而单层 Ge₂As₄S₂ 是具有带隙值为 1.21 eV 的直接带隙半导体. 能带简并是材料具有优异的热电性能的重要特征, 目前常通过能带工程等方式实现^[57]. 这两种材料的价带在费米能级附近出现了明显的双重简并, 这意味着它们具有大的塞贝克系数, 有利于获得优异的热电性能. 观察它们的电子态密度可以发现价带对应区域主要由 Ge 原子控制, 而导带对应的部分 Ge 原子贡献较小, 主要由其他两种原子做贡献, 图 5(c) 也证明了这点. 从最低导带所对应的电荷密度中可以观察到电荷集中在 P(As) 原子和 S 原子附近, 同时最高价带的电荷在各原子附近都可观察到, 但 Ge 原子附近相对更多一些. 此外, 态密度在费米能级附近出现了陡峭的峰, 这是 Seebeck 系数在此处急剧增大的重要标志^[58], 有利于实现高的功率因子.

准确的载流子迁移率和弛豫时间是评估电子输运性质的重要基础. 基于形变势理论^[36], 通过下列公式计算了这两种材料的载流子迁移率^[59,60]:

$$\mu_{2D} = \frac{2e\hbar C^{2D}}{3k_B T |m^*|^2 E_1^2}, \quad (5)$$

式中, C^{2D} , k_B , m^* 和 E_1 分别代表二维弹性模量、玻尔兹曼常数、载流子有效质量和形变势常数. 这些参数和电子弛豫时间 ($= m^*/e$) 的具体值如表 2 所列. 从表 1 中可以看到, 不管是沿 armchair 方向还是 zigzag 方向, 这两种材料的电子的迁移率和电子弛豫时间都是远高于空穴的, 其中单层 Ge₂P₄S₂ 沿 zigzag 方向的值更是达到了 3277.22 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 这远高于单层 δ -InP₃ 的 2684 cm²·V⁻¹·s⁻¹^[61], 这对获得好的热电性能是非常有利的.

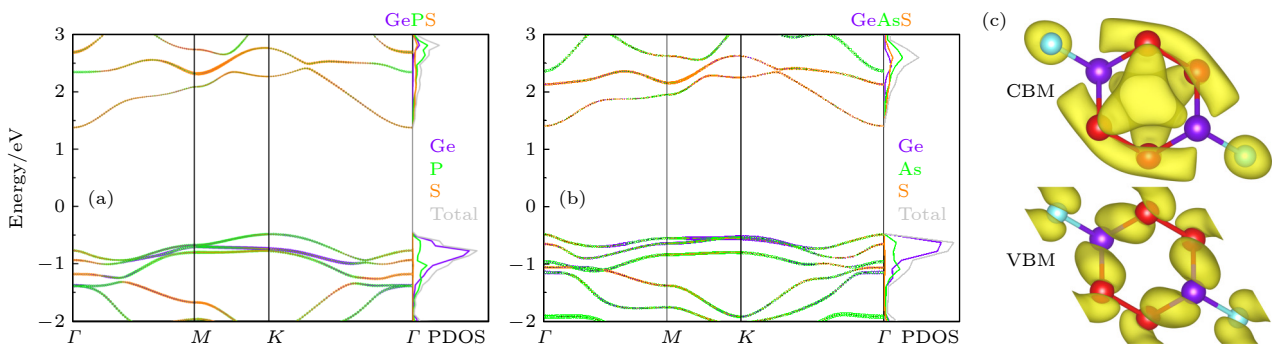


图 5 单层 Ge₂P₄S₂(a) 和 Ge₂As₄S₂ (b) 的电子能带结构和对应的电子态密度, 以及价带和导带在费米能级附近的电荷密度 (c)
Fig. 5. The electronic band structure and partial density of states for monolayer Ge₂As₄S₂ (a) and Ge₂P₄S₂ (b), the charge density of the valence and conduction bands near the Fermi level (c).

表 2 300 K 下单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的弹性模量 $C^{2\text{D}}$, 形变势常数 E_1 , 有效质量 m^* , 载流子迁移率 μ 和弛豫时间 τ
 Table 2. Calculated elastic modulus $C^{2\text{D}}$, DP constant E_1 , effective mass m^* , carrier mobility μ and scattering time τ for electron and hole in monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ at 300 K.

	方向	类型	$C^{2\text{D}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	E_1/eV	m^*/m_e	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	τ/ps
$\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$	armchair	electron	55.46	2.04	0.22	3277.22	0.41
		hole	55.46	3.32	0.65	131.23	0.05
	zigzag	electron	48.44	1.97	0.22	3676.88	0.46
		hole	48.44	3.23	0.65	162.32	0.06
$\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$	armchair	electron	48.94	2.30	0.19	3146.80	0.34
		hole	48.94	6.56	0.24	220.71	0.03
	zigzag	electron	43.25	2.13	0.19	1943.61	0.21
		hole	43.25	6.23	0.24	275.50	0.04

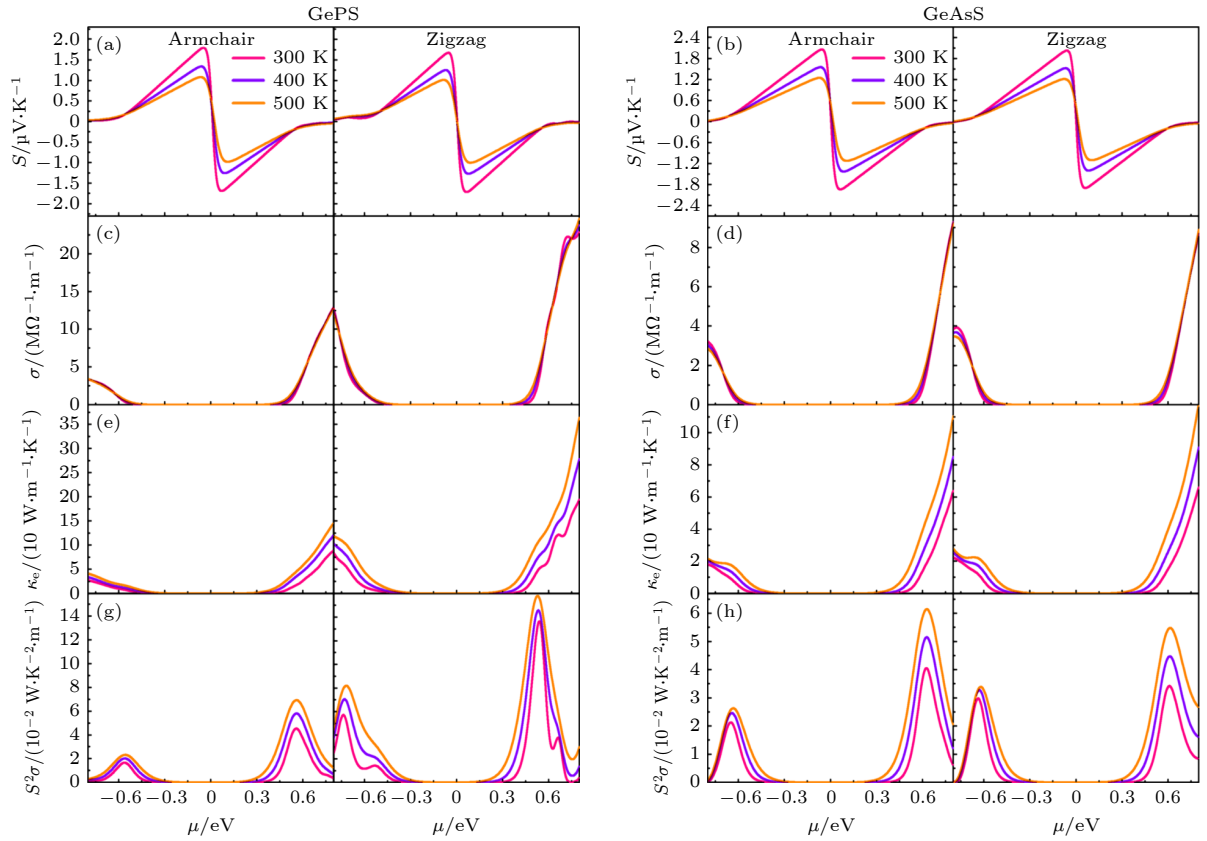


图 6 单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的电子输运参数 (a), (b) 塞贝克系数; (c), (d) 电导率; (e), (f) 电子热导率; (g), (h) 功率因子

Fig. 6. Electronic transport parameters of monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ include the Seebeck coefficient ((a), (b)), electrical conductivity ((c), (d)), electronic thermal conductivity ((e), (f)), and power factor ((g), (h)) as function of the chemical potential.

在玻尔兹曼输运理论和弛豫时间近似的基础上, 通过 BoltzTrap 软件计算出了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的电子输运性质. 还通过刚性带近似理论研究了掺杂对电子输运性质的影响. 图 6 呈现了 300 至 500 K 下各电子输运参数与化学势 μ 的关系图. 其中, 当 μ 是负值时代表 p 型掺杂, 反之为 n 型掺杂. 塞贝克系数和电导率一般通过下列式子描述 [34]:

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eTV\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \times \int \sum_{\alpha\beta} (\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (6)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{V} \int \sum_{\alpha\beta} (\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \mu)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (7)$$

$$\sum_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N_0} \sum_{i,k} \tau v_{\alpha}(i,k) v_{\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon}, \quad (8)$$

其中 V 是晶胞的体积; $\sum_{\alpha\beta}(\varepsilon)$ 是输运分布函数; $f_{\mu}(T, \mu)$ 是费米狄拉克分布函数.

从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, 塞贝克系数具有明显的温度依赖行为, 会随温度的升高而降低. 在室温下, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 沿 armchair 方向和 zigzag 方向在 -0.06 eV 位置具有最大的 p 型塞贝克系数, 分别为 $1800 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $1680 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 小于单层 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的 $2070 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $2040 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$; 同时单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 在 0.06 eV 也获得了较大的 n 型塞贝克系数, 其中最大值分别为 $-1720 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (zigzag 方向) 和 $-1940 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (armchair 方向). 这两种材料如此大的塞贝克系数可与单层 InP_3 的 $2000 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 相比拟, 有利于获得大的功率因子. 显然, p 型塞贝克系数明显高于 n 型值, 这主要与态密度在费米能级附近出现的陡峭的峰有关. 另外塞贝克系数的最大值出现在低化学势区域与态密度的能量依赖行为有关, 它们之间遵循莫特关系^[62], 表现为

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{1}{n} \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \frac{1}{\mu} \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\mu}. \quad (9)$$

因此, 根据公式可知通过调节载流子浓度能够进一步提高塞贝克系数.

图 6(c) 和图 6(d) 为单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 电导率与化学势的关系图. 从图 6(c) 和图 6(d) 中可以看出, 由于服从费米狄拉克分布, 使电导率最大值出现在较高的化学势区域. 与塞贝克系数明显不同的是, 电导率的 n 型值远大于其 p 型值, 这主要归因于其高的电子迁移率和弛豫时间. 本文还研究了电子热导率在不同温度下对热电性能的影响. 电子热导率遵循 Wiedemann-Franz 定律^[63], 可通过下式计算获得

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (10)$$

其中 L 为洛伦兹数 ($L = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$). 因为电子热导率与电导率成正比关系, 所以可以观察到如图 6(e) 和图 6(f) 所示的电子热导率具有与电导率非常相似的函数曲线, 这也使得它们有相同的掺杂类型. 两种输运参数的不同之处在于电子热导率对温度更为敏感, 会随温度升高而增大. 从图 6(e) 和图 6(f) 中还可以看到, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 在 zigzag 方向表现出一个较大的 n 型电子热导率, 这主要与其较大

的 n 型电导率有关.

通过已获得塞贝克系数和电导率计算出了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的功率因子 ($S^2\sigma$). 如图 6(g) 和图 6(h) 所示, 功率因子也表现出类似于塞贝克系数的温度依赖行为, 但其值会随温度升高而增大. 在大的 n 型电导率的影响下, 功率因子在 500 K 时获得了一个较大的 n 型值, 这意味着它们可能是潜在的 n 型热电材料.

3.4 热电优值

利用前面得到的声子输运参数和电子输运参数, 计算了 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的热电优值 ZT , 评价其热电性能. 在图 7(a)—(d) 中, 可以看到单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 在 armchair 和 zigzag 两个方向的 ZT 值具有相似的曲线, 都会随着温度的升高而增大, 并且它们的最大值都表现出了 n 型大于 p 型的现象. 在最优的 n 型掺杂下, 单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 在 500 K 时沿 armchair 方向的 ZT 值分别为 3.06 和 3.21, 室温下其值分别为 1.75 和 1.86, 这超过了相同温度下磷烯的 ZT 值; 而这两种材料在 zigzag 方向的最大值分别为 3.51 和 2.54. 在此对比发现, 由于单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 其在 zigzag 方向拥有更大的功率因子, 因此它表现出了一个更大的 ZT 值. 载流子浓度的变化对塞贝克系数和电导率的作用趋势是完全相反的, 表现为浓度的增加会导致塞贝克系数减小, 电导率增大, 反之亦是如此. 因此, 合适的载流子浓度可以使功率因子最大化. 图 7(e)—(h) 为一定温度下 ZT 值与载流子浓度的关系图. 结果显示, 最佳的空穴 (电子) 浓度为 1×10^{10} 至 $1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 之间, 在此区间可以获得最大的 n 型 (p 型) ZT 值.

4 总结

本文通过第一性原理和玻尔兹曼输运理论系统地研究了单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的热电性能. 结果表明, 这两种材料具有较小的声子群速度、大的格林艾森参数和低的声子弛豫时间, 导致了非常低的晶格热导率. 电子能带结构表明单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 是分别具有带隙值为 1.13 eV 和 1.21 eV 的半导体, 并且价带的双重简并为这两种材料提供了很大的 p 型塞贝克系数. 基于弱的声子输运能力和很好的电子输运性质, 在最优的 n 型掺杂中获得了最佳的热电性能. 在 500 K 时单层 $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ 和 $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ 的最大 ZT

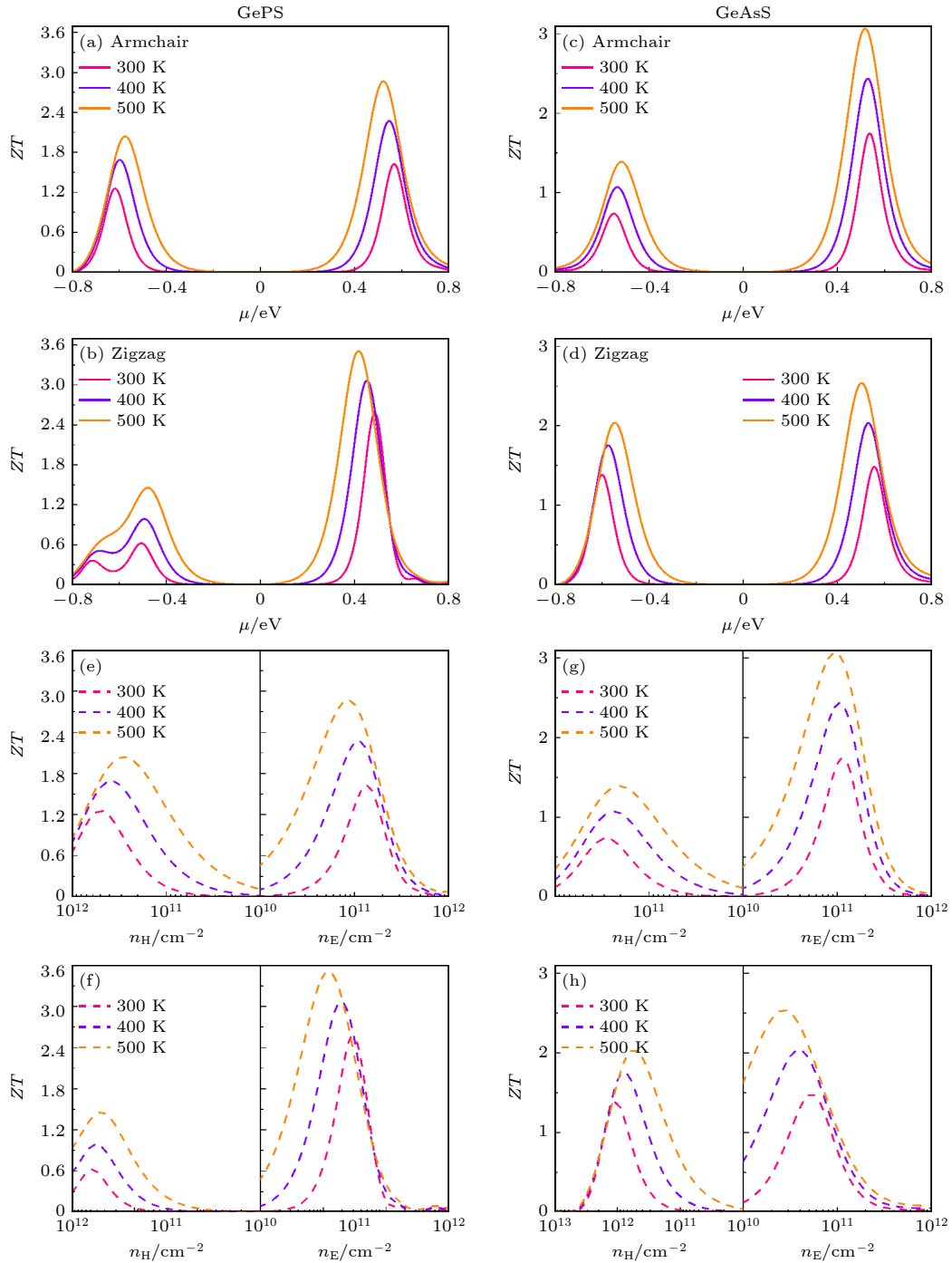


图 7 单层 $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ 的 ZT 值分别与化学势 ((a)—(d)) 和载流子浓度 ((e)—(h)) 的关系

Fig. 7. The ZT values with respect to chemical potential (a)–(d) and carrier concentration (e)–(h) for monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$.

值分别为 3.51(zigzag 方向) 和 3.21(armchair 方向), 这意味着它们在中温区具有优异的热电性能, 在工业余热发电领域具有应用前景.

参考文献

[1] Yang J, Xi L L, Qiu W J, Wu L H, Shi X, Chen L D, Yang J H, Zhang W Q, Uher C, Singh D J 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 1
 [2] Ding Z D, An M, Mo S Q, Yu X X, Jin Z L, Liao Y X,

Esfarjani K, Lü J T, Shiomi J, Yang N 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2114
 [3] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16631
 [4] Hicks L D, Harman T C, Dresselhaus M S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3230
 [5] Zhao L-D, Chang C, Tan G J, Kanatzidis M G 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 044
 [6] Liu Y C, Wang W X, Yang J, Li S 2018 *Adv. Sustainable Syst.* **2** 1800046
 [7] Tan Q, Zhao L D, Li J F, Wu C F, Wei T R, Xing Z B, Kanatzidis M G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 17302

- [8] Yan X, Poudel B, Ma Y, Liu W S, Joshi G, Wang H, Lan Y C, Wang D Z, Chen G, Ren Z F 2010 *Nano Lett.* **10** 3373
- [9] Zhao L D, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 251
- [10] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, Li L J, Loh K P, Zhang H 2013 *Nat. Chem.* **5** 263
- [11] Xie W J, He J, Kang H J, Tang X F, Zhu S, Laver M, Wang S Y, Copley J R D, Brown C M, Zhang Q J, Tritt T M 2010 *Nano Lett.* **10** 3283
- [12] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Sun X, Zhang Z 1999 *Phys. Solid State* **41** 679
- [13] Rashid Z, Nissimogoudar A S, Li W 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 5679
- [14] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [15] Guo S D, Li H C 2017 *Comput. Mater. Sci.* **139** 361
- [16] Zare M, Rameshti B Z, Ghamsari F G, Asgari R 2017 *Phys. Rev. B* **95** 045422
- [17] Zhang R Q, Zhou Z Z, Qi N, Zhao B, Zhang Q K, Zhang Z Y, Chen Z Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 14986
- [18] Ruleova P, Drasar C, Lostak P, Li C-P, Ballikaya S, Uher C 2010 *Mater. Chem. Phys.* **119** 299
- [19] Yu J B, Sun Q 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 053901
- [20] Huang S, Wang Z Y, Xiong R, Yu H Y, Shi J 2019 *Nano Energy* **62** 212
- [21] Zhu Y L, Yuan J H, Song Y Q, Xue K H, Wang S, Lian C, Li Z N, Xu M, Cheng X M, Miao X S 2019 *Int. J. Hydrogen Energy* **44** 21536
- [22] Jing Y, MA Y D, LI Y F, Heine T 2017 *Nano Lett.* **17** 1833
- [23] Zeng B W, Long M Q, Zhang X J, Dong Y L, Li M J, Yi Y G, Duan H M 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 235302
- [24] Zhu X L, Liu P F, Zhang J R, Zhang P, Zhou W X, Xie G F 2019 *Nanoscale* **11** 19923
- [25] Ouyang T, Jiang E L, Tang C, Li J, He C Y, Zhong J X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 21532
- [26] Sun Z H, Yuan K P, Chang Z, Bi S P, Zhang X L, Tang D W 2020 *Nanoscale* **12** 3330
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Lee K, Murray É D, Kong L Z, Lundqvist B I, Langreth D C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 081101
- [29] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [30] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [31] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [32] Li W, Lindsay L, Broido D A, Stewart D A, Mingo N 2012 *Phys. Rev. B* **86** 174307
- [33] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [34] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [35] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [36] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [37] Chaput L, Pécheur P, Scherrer H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 045116
- [38] Price P J 1981 *Ann. Phys.* **133** 217
- [39] Xi J Y, Long M Q, Tang L, Wanf D, Shuai Z G 2012 *Nanoscale* **4** 4348
- [40] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [41] Nalewajski R F, Köster A M, Escalante S 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 10038
- [42] Savin A, Nesper R, Wengert S, Wengert S 1997 *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** 1808
- [43] Batsanov S S 2001 *Inorg. Mater.* **37** 871
- [44] Gao Z B, Tao F, Ren J 2018 *Nanoscale* **10** 12997
- [45] Gao Z B, Zhang Z F, Liu G, Wang J S 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 26033
- [46] Wee D, Kozinsky B, Marzari N, Fornari M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 045204
- [47] Zhou Z Z, Liu H J, Fan D D, Cao G H, Sheng Y 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085410
- [48] Li W, Carrete J, Mingo N 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 253103
- [49] Peng B, Zhang H, Shao H Z, Lu H L, Zhang D W, Zhu H Y 2016 *Nano Energy* **30** 225
- [50] McGaughey A J H, Landry E S, Sellan D P, Amon C H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 131904
- [51] Xie G F, Guo Y, Wei X L, Zhang K W, Sun L Z, Zhong J X, Zhang G, Zhang Y W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 233901
- [52] Xie G F, Ju Z F, Zhou K K, Wei X L, Guo Z X, Cai Y Q, Zhang G 2018 *npj Comput. Mater.* **4** 1
- [53] Wei X L, Wang Y C, Shen Y L, Xie G F, Xiao H P, Zhong J X, Zhang G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 103902
- [54] Zhu L Y, Zhang G, Li B W 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214302
- [55] Li W, Mingo N 2015 *Phys. Rev. B* **91** 144304
- [56] Pandey T, Polanco C A, Lindsay L, Parker D S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224306
- [57] Pei Y Z, Wang H, Snyder G J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [58] Zhu X L, Yang H Y, Zhou W X, Wang T B, Xu N, Xie G F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 36102
- [59] Cai Y Q, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6269
- [60] Zhang L C, Qin G Z, Fang W Z, Cui H J, Zheng Q R, Yan Q B, Su G 2016 *Sci. Rep.* **6** 19830
- [61] Yi W C, Chen X, Wang Z X, Ding Y C, Yang B C, Liu X B 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7352
- [62] Heremans J P 2005 *Acta Phys. Pol. A* **108** 609
- [63] Jonson M, Mahan G D 1980 *Phys. Rev. B* **21** 4223

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

Yu Yue¹⁾ Yang Heng-Yu²⁾ Zhou Wu-Xing¹⁾
Ouyang Tao²⁾ Xie Guo-Feng^{1)†}

1) (*Human Provincial Key Laboratory of Advanced Materials for New Energy Storage and Conversion, School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China*)

2) (*School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

(Received 23 November 2022; revised manuscript received 25 January 2023)

Abstract

Monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ ($X = \text{P}, \text{As}$) are novel two-dimensional (2D) layered materials with suitable optical absorption properties in the visible range and high carrier mobility, so they possess broad application prospects in the photoelectric and thermoelectric fields. In this work, their thermoelectric properties are systematically evaluated by using the first-principles and Boltzmann transport theory. For monolayer $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ and $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$, their smaller phonon group velocities, low relaxation times and the large Grüneisen parameters result in ultra-low lattice thermal conductivities, which are $3.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $3.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in the armchair direction, $4.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $3.79 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in the zigzag directions at 300 K. Their electronic band structures reveal that the monolayer $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ is a semiconductor with a direct band gap of 1.21 eV, while the single-layer $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ owns an indirect band gap of 1.13 eV. Meanwhile, the twofold degeneracy of valence band provides a large p-type Seebeck coefficient that is $1800 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ for $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ and $2070 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ for $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ in the armchair direction. Obviously, monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ has smaller lattice thermal conductivity and higher power factor, thus it is worth exploring their thermoelectric properties. The results prove that monolayer $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ and $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ have outstanding thermoelectric performances at 500 K when they are treated by optimal n-type doping. The maximum ZT values of monolayer $\text{Ge}_2\text{As}_4\text{S}_2$ and $\text{Ge}_2\text{P}_4\text{S}_2$ are 3.06 (armchair direction) and 3.51 (zigzag direction), as well as 3.21 (armchair direction) and 2.54 (zigzag direction), indicating that monolayer $\text{Ge}_2\text{X}_4\text{S}_2$ can be a potential candidate in the medium-temperature thermoelectric applications.

Keywords: thermoelectric properties, layered materials, first-principles calculation

PACS: 72.20.Pa, 84.60.Rb, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20222244

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874145).

† Corresponding author. E-mail: xieguofeng@hnust.cn

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

余跃 杨恒玉 周五星 欧阳滔 谢国锋

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

Yu Yue Yang Heng-Yu Zhou Wu-Xing Ouyang Tao Xie Guo-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 077201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222244

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222244>

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

二维材料 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$)热电性能的第一性原理计算

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) via first-principles calculations

物理学报. 2021, 70(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First-principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

空位及氮掺杂二维 ZnO 单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

Cr二维单层薄片中的Jahn-Teller效应的第一性原理研究

First-principles study on Jahn-Teller effect in Cr monolayer film

物理学报. 2018, 67(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181669>