

二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$)弹性、电子结构和热导率

方文玉 陈粤 叶盼 魏皓然 肖兴林 黎明锴 AhujaRajeev 何云斌

Elastic constants, electronic structures and thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$)

Fang Wen-Yu Chen Yue Ye Pan Wei Hao-Ran Xiao Xing-Lin Li Ming-Kai Ahuja Rajeev He Yun-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 246301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211015

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211015>

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 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 弹性、 电子结构和热导率*

方文玉^{1) #} 陈粤^{1) #} 叶盼¹⁾ 魏皓然¹⁾ 肖兴林¹⁾
黎明锴^{1) †} Ahuja Rajeev²⁾ 何云斌^{1) ‡}

1) (湖北大学材料科学与工程学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 高分子材料湖北省重点实验室,

功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

2) (乌普萨拉大学物理与天文系凝聚态理论组, 瑞典乌普萨拉 S-751-20)

(2021年5月28日收到; 2021年9月5日收到修改稿)

基于第一性原理计算方法, 研究了二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的稳定性、弹性、电子结构和热导率. 计算结果显示, 二维 XO_2 同时具备较好的机械和动力学稳定性. 此外, 二维 NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的杨氏模量分别为 124.69 N/m, 103.31 N/m 和 116.51 N/m, 泊松比分别为 0.25, 0.24 和 0.27, 并呈现各向同性. 电子能带结构表明, 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 为间接带隙半导体, 计算能隙分别为 2.95 eV, 3.00 eV 和 3.34 eV, 且价带顶和导带底的能级主要由 Ni-3d, Pd-4d, Pt-5d 和 O-2p 轨道电子组成. 通过畸变势理论计算载流子迁移率, 结果显示二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 沿 armchair 和 zigzag 方向的有效质量和形变势表现出明显的各向异性, 电子/空穴的迁移率最高分别为 $13707.96/53.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $1288.12/19.18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $404.71/270.60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 此外, 在 300 K 温度下, 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的晶格热导率分别为 $53.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $19.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $17.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 这表明二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 在纳米电子材料和导热器件方面具备应用潜力.

关键词: 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$), 电子结构, 载流子迁移率, 热导率

PACS: 63.20.dk, 73.22.-f, 78.20.Bh, 78.20.Ci

DOI: 10.7498/aps.70.20211015

1 引言

自 2004 年 Novoselov 和 Geim 等^[1] 成功分离出单层石墨烯以来, 因其独特的形貌和新颖的物理性质, 吸引了众多学者的关注. 随着研究的深入, 越来越多的新型二维材料被报道, 例如氧化石墨烯^[2]、六方氮化硼 (h-BN)^[3]、过渡金属硫化物^[4] 等. 此外, 从各族单质, 如 IIIA 族的硼烯^[5] 和铝烯^[6,7],

IV 的硅烯^[8] 和锡烯^[9], V 族的黑磷烯^[10]、砷烯^[11] 和锑烯^[12] 等, 到各类化合物, 如单层 MoS_2 ^[13], Ag_2S ^[14], $M\text{Se}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)^[15], Pd_2Se_3 ^[16], SnSe ^[17], Nb_2XTe_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$)^[18] 等被相继发现, 这进一步丰富了二维材料大家族.

事实上, 在众多二维材料中, 金属氧化物占有一席之地, 并被陆续报道, 例如, 二维 InO ^[19], CaO ^[20], SnO_2 ^[21], ZnO ^[22], MO_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$)^[23], $h\text{-MO}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[24], SnO ^[25], Fe_2O_3 ^[26],

* 国家自然科学基金 (批准号: 61874040, 11774082, 11975093)、国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB1503500)、湖北省自然科学基金创新研究群体 (批准号: 2019CFA006) 和湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (批准号: T201901).

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: mkli@hubu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ybhe@hubu.edu.cn

TiO₂^[27], MoO₂^[28], RuO₂ 和 OsO₂^[29], Tl₂O^[30] 和 KTlO^[31] 等. VIII 族过渡金属 Ni, Pd, Pt 属于常见的化学元素, 由它们所构建的二维材料主要集中在与 VA 族元素结合, 例如二维 X₂N₄ (X = Ni, Pd, Pt)^[32], NiAs₂^[33], PdP₂ 和 PdAs₂^[34] 等, 而 Ni, Pd, Pt 与 O 所构成的二维材料却鲜有报道. 与此同时, 注意到 α -PtO₂ 是一种层状结构^[35], 其对称群为 $P\bar{3}m1$, 层与层之间靠范德瓦耳斯力结合, 与石墨相似. 关于 α -PtO₂ 的研究也有一些报道, 例如, Lei 等^[36] 基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了 α -PtO₂ 的振动特性和偏振分辨拉曼光谱, 并分析 α -PtO₂ 的拉曼张量和角度依赖的拉曼强度, 证实其 E_g 模式的拉曼强度约为 $A(1g)$ 模式的 5 倍. Shimazaki 等^[37] 利用密度泛函理论模拟了铂表面的氧化过程, 讨论了从 α -PtO₂ 表面到 β -PtO₂ 表面的相变, 包括氧和铂原子之间的位置交换反应, 并指出在相变过程中还出现 1 个中间态. Shokri 等^[38] 提出了 g -ZnO/ α -PtO₂ 的异质结, 并通过理论计算指出, 异质结的能隙降低至 0.47 eV, 在其内部形成电场, 能够有效分离载流子, 并对紫外和可见光有强烈的吸收效果.

因此, 设想二维结构 α -PtO₂ 也会表现出一些新颖的物理性质, 相同结构的二维 NiO₂ 和 PdO₂ 是否有类似的结果. 基于这个设想, 通过第一原理平面波赝势计算方法, 系统研究二维 α -PtO₂ 和相同结构的 NiO₂ 和 PdO₂ 的稳定性、弹性、电子结构和热导率, 揭示其在未来纳米光电子和导热器件领域具有良好的应用潜力.

2 计算方法

计算主要采用 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package)^[39] 软件包来完成, 交换相关能采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[40] 泛函中的广义梯度近似 (GGA)^[41]. 由于 GGA + PBE 通常会低估半导体的能隙, 对于较大的体系, 特别是过渡金属化合物, 很多时候采取 LDA + U 的方式来考虑 d 电子或者 f 电子的强关联作用, 它的计算量相对较小, 可执行性高. 缺点是 U 值的设定需要反复测试, 且很难找到 1 个确切的值. HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)^[42] 杂化泛函是目前被广泛应用于修正带隙的计算方法, 其计算结果得到较好的

证实和认可, 而它的计算量较大, 一般适用于原子数较少的体系. 计算中选取的材料均属于本征结构, 单个原胞的原子数仅为 3 个, 因而采取 HSE06 来修正带隙, 并检验自旋轨道耦合效应对电子结构的影响. 平面波截断能设置为 450 eV, 选取 $20 \times 20 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack 特殊 K 点对全布里渊区^[43] 求和, 能量收敛标准为 1×10^{-6} eV, 原子间的相互作用力小于 0.001 eV/Å. 为避免原子层之间相互作用力的影响, 沿 c 轴方向设置 20 Å (1 Å = 0.1 nm) 的真空层. 采用 Hiphive^[44] 软件提取力学常数, 选取 $6 \times 6 \times 1$ 超胞做微扰自洽计算, 声子色散采用 Phonopy^[45] 计算, Phonopy^[46] 计算声子寿命和晶格热导率, 计算前均做结构弛豫优化. 在计算载流子迁移率中, 对未施加应变的方向做自由弛豫, 即采取固定轴优化的计算方法.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构与稳定性

二维 XO₂ (X = Ni, Pd, Pt) 的晶体结构如图 1 所示, 其对称群为 $P\bar{3}m1$, 每个金属原子 X 与 6 个 O 原子相连, 每个 O 与 3 个 X 成键, 即 X 被 O 原子包裹. 结构弛豫后的各项参数均在图中做出标识, 计算结果列于表 1 中. 由于原子半径满足 Ni (1.25 Å) < Pd (1.37 Å) < Pt (1.39 Å), 键长和键角表现出规律的变化, 例如, 晶格常数 a/b 和键长 l 逐步增大, 键角 θ_1 由 96.84° 增大到 99.64°, 而 θ_2 则由 83.16° 减小至 80.34°. 然而, 单层 slab 的屈曲高度 (buckling 值) h 却出现反常的情形, 即二维 PdO₂ 的 h 最大 (1.96 Å).

为进一步验证 XO₂ (X = Ni, Pd, Pt) 的化学稳定性, 计算材料的结合能 E_f , 计算公式表达为^[32]

$$E_f = (E_X + 2E_O - E_{\text{total}})/3, \quad (1)$$

式中, E_X , E_O 和 E_{total} 分别表示单个金属原子 X (X = Ni, Pd, Pt)、O 原子以及 XO₂ 原胞的能量, 其计算结果列于表 1 中. 二维 NiO₂, PdO₂ 和 PtO₂ 的结合能分别为 5.78 eV/atom, 4.93 eV/atom 和 5.77 eV/atom, 这小于石墨烯 (7.97 eV/atom)^[47], 但大于黑磷烯 (3.44 eV/atom)^[48] 和单层硅烯 (3.94 eV/atom)^[32] 的形成能, 表明二维 XO₂ (X = Ni, Pd, Pt) 具备较好的化学稳定性. 此外, 为了进

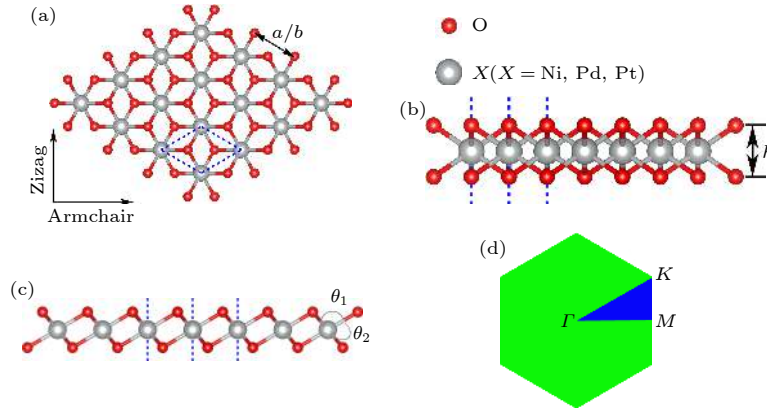

 图 1 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的晶体结构 (a) 俯视图; (b), (c) 侧视图; (d) K 点路径

 Fig. 1. Crystal structures of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$): (a) Top view; (b), (c) side view; (d) K points path.

 表 1 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 结构参数和结合能

 Table 1. Structure parameters and binding energies of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$).

Monolayers	a/b /Å	l /Å	θ_1 /($^\circ$)	θ_2 /($^\circ$)	h /Å	E_t /($eV \cdot atom^{-1}$)	Band gap/eV		
							PBE	PBE + SOC	HSE06
NiO ₂	2.82	1.88	96.84	83.16	1.90	5.78	1.39	1.21	2.95
PdO ₂	3.07	2.03	98.54	81.46	1.96	4.93	1.50	1.40	3.00
PtO ₂	3.13	2.05	99.64	80.34	1.93	5.77	1.83	1.73	3.34

一步考察材料的热力学稳定性^[49], 同时计算了 11 种不同相结构的 XO_2 , 计算结果如图 2 所示, 很明显, 对比其他相结构的 XO_2 , 本文选取的二维材料具备较高的结合能, 因而具备很好的热力学稳定性.

对于 1 种二维材料, 还可以通过 Born-Huang 准则^[18] 来判断其机械稳定性, 即需满足 $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$, $C_{66} > 0$, 其中 C_{ij} 表示弹性常数. 计算结果显示, 二维 NiO₂, PdO₂ 和 PtO₂ 的弹性常数分别是 $\{C_{11} = C_{22} = 133.07 \text{ N/m}, C_{66} = 49.84 \text{ N/m}\}$,

$\{C_{11} = C_{22} = 109.77 \text{ N/m}, C_{66} = 41.57 \text{ N/m}\}$ 和 $\{C_{11} = C_{22} = 125.87 \text{ N/m}, C_{66} = 45.77 \text{ N/m}\}$, 显然, 由于满足对称性, $C_{11} = C_{22}$, 并且二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 均满足 Born-Huang 准则, 因而具备较好的机械稳定性.

力学性质的研究可以为材料的适用范畴带来新的理解, 为此通过弹性常数进一步计算二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的杨氏模量和泊松比, 其计算公式为^[14,50]

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\sin^4\theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{22}\cos^4\theta}, \quad (2)$$

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}\sin^4\theta - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{12}\cos^4\theta}{C_{11}\sin^4\theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{22}\cos^4\theta}, \quad (3)$$

式中, C_{ij} 表示弹性常数, θ 表示相对于 a 轴的夹角. 从图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的杨氏模量和泊松比曲线近似于圆形分布, 表现出较好的各向同性. NiO₂, PdO₂ 和 PtO₂ 的杨氏模量分别为 124.69 N/m, 103.31 N/m 和

116.51 N/m, 这小于石墨烯 ($(350 \pm 3.15) \text{ N/m}$)^[51], h-BN (270 N/m)^[52] 和单层 MoS₂ (200 N/m)^[13]. 此外, 可以通过德拜温度来表征原子间相互作用力的强弱, 其计算公式为^[7] $\Theta_D = hv_m/k_B$, 式中 h , v_m 和 k_B 分别表示普朗克常数、振动的最高频率和玻

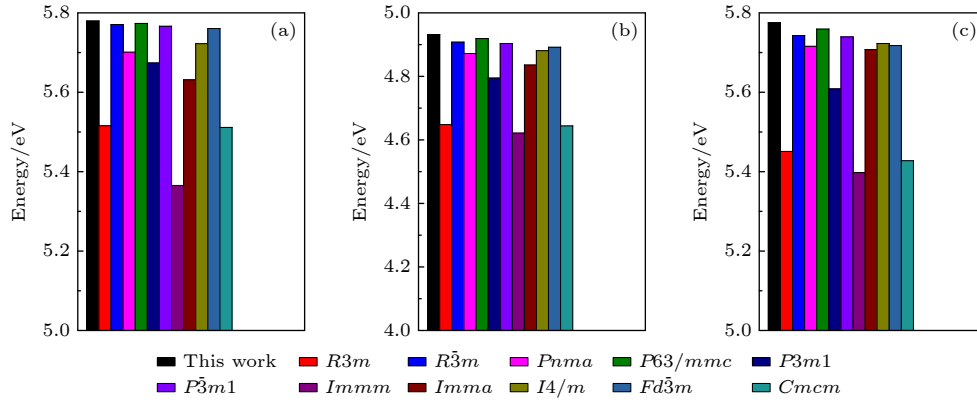

 图 2 不同相结构的 XO_2 的结合能 (a) NiO_2 ; (b) PdO_2 ; (c) PtO_2

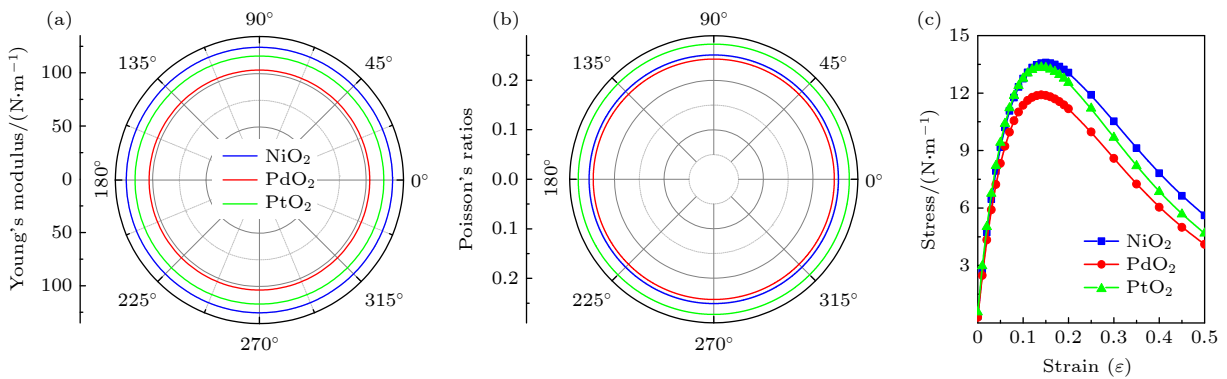
 Fig. 2. Binding energies of XO_2 with different phase structures: (a) NiO_2 ; (b) PdO_2 ; (c) PtO_2 .

 图 3 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的 (a) 杨氏模量、(b) 泊松比和 (c) 应力-应变曲线

 Fig. 3. (a) Young's modulus, (b) Poisson's ratio, and (c) stress-strain curves of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$).

尔兹曼常数. XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的德拜温度分别为 314.25 K, 240.69 K 和 193.24 K, 远小于石墨烯 (2300 K)^[53]、黑磷烯 (500 K)^[54] 和单层 MoS_2 (600 K)^[55]. 这说明二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的键强偏弱, 导致杨氏模量偏小, 具备较好的柔韧性. 另一方面, NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的泊松比取值分别为 0.25, 0.24 和 0.27, 稍大于石墨烯 (0.175)^[56] 和 h -BN (0.211)^[57]. 图 3(c) 是材料的应力-应变曲线, 对比发现, XO_2 在 15% 应变量附近出现材料屈服, 所能承受的最大应力分别是 13.56 N/m, 11.90 N/m 和 13.35 N/m, 较小的杨氏模量和较高的临界应变使得 XO_2 在柔性器件具备应用潜力.

3.2 电子结构

为进一步分析二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的成键特征和电子转移情况, 计算各材料的电子局域函数 (ELFs) 和 Bader 电荷分析. 图 4 中电子局域密度线保持同一刻度, 刻度条的数值范围 0.0—1.0, 0.0 表示完全缺失电子, 0.5 则表示电子气,

1.0 则表示完美局域态. 由于各原子电负性满足 Ni (4.40 eV) < Pd (4.45 eV) < Pt (5.60 eV) < O (7.54 eV), 电子由电负性更小的金属原子 X 转移至 O 原子, 导致 O 原子附近呈现明显的电子局域态, 而 X (Ni, Pd, Pt) 周围的 ELFs 接近 0, 说明二维 XO_2 主要以离子键存在. 对比 $X-O$ 之间颜色变化不难发现, 相邻原子间的 ELFs 值逐渐增大, 即电子气增多, 离子键减弱, 这主要是由于原子半径增大, 键长变长, 电子局域程度下降导致的. 为了精确电荷转移情况, 计算各体系的 Bader 电荷, 结果显示, 二维 NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的电荷转移情况分别是 $\{Ni: +1.32e, O: -0.66e\}$, $\{Pd: +1.28e, O: -0.64e\}$ 和 $\{Pt: +1.37e, O: -0.68e\}$, 基本上与 ELFs 分析结果一致.

图 5 为 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的能带结构和分波态密度, Ni, Pd 和 Pt 均属于过渡金属, 最外层轨道电子由 d 轨道占据, 因此需要考虑自旋轨道耦合 (SOC) 效应对电子结构的影响. 结果证实, 在 PBE 泛函下, 考虑 SOC 会导致体系的能隙分

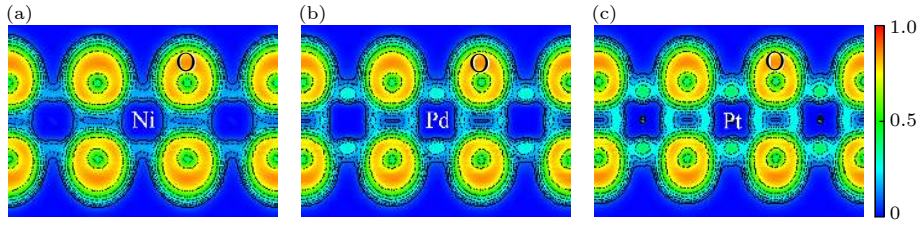

 图 4 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 电子局域函数 (a) NiO_2 ; (b) PdO_2 ; (c) PtO_2

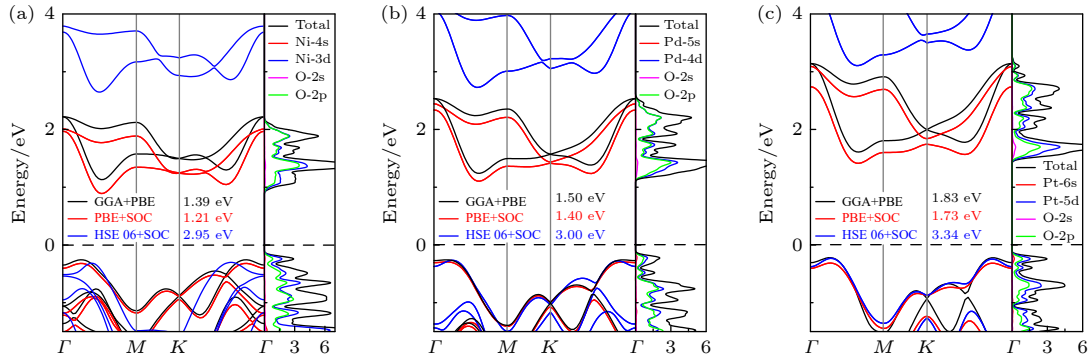
 Fig. 4. Electron localization functions (ELFs) of (a) NiO_2 , (b) PdO_2 , (c) PtO_2 plotted in a $2 \times 2 \times 1$ supercell.

 图 5 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 能带结构和分波态密度 (a) NiO_2 ; (b) PdO_2 ; (c) PtO_2

 Fig. 5. Band structures and density of states of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) (a) NiO_2 ; (b) PdO_2 ; (c) PtO_2 .

别下降 0.18 eV, 0.10 eV 和 0.10 eV, 说明 SOC 会对电子结构有较大的影响. 因此, 在用 HSE06 泛函修正半导体能隙时, 也考虑 SOC 的影响. 在 PBE, PBE + SOC 和 HSE06 泛函下, 二维 NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的能隙分别列于表 1, 其大小满足 $NiO_2 < PdO_2 < PtO_2$, 通过态密度可知, 这主要是由于导带底的轨道电子分布增多, 耦合增强, 能级展宽变小导致的. 此外, 由于价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 都处在 $\Gamma-M$ 之间, 但不在同一点, 因此 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 都属于间接带隙半导体. 进一步观察 VBM 和 CBM 色散曲线曲率变化发现, VBM 较 CBM 更平缓, 由于载流子有效质量可以用能级曲线对波矢的二阶导来表示 [18], 即 $m^* = \hbar^2 / \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)$, 式中 \hbar , E 和 k 分别为约化普朗克常数、能量本征值和波矢. 因此, XO_2 的空穴有效质量会明显大于电子质量. 进一步分析各原子轨道电子分布发现, VBM 和 CMB 主要由 Ni-3d/Pd-4d/Pt-5d 和 O-2p 电子贡献, 并且轨道的分布趋势基本一致, 即部分 X-d 轨道电子转移 O-2p 轨道, 形成强烈的轨道杂化效应.

通过能级色散曲线变化规律只能定性分析载流子有效质量的差异性, 为了更加清晰表征二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的载流子迁移率, 基于

Bardeen 和 Shockley 提出的形变势理论 [58,59] 计算了三种结构的迁移率, 具体表达为

$$\mu_{2D} = \frac{e\hbar^3 C^{2D}}{k_B T m^* m_l^* (E_l^i)^2} \quad (4)$$

式中, μ_{2D} , e , C^{2D} , k_B , T , m^* 和 E_l^i 分别表示迁移率、电子带电量、平面刚度、玻尔兹曼常数、温度、有效质量和形变势; m_l^* 表示两个方向上有效质量的几何平均值, 即 $m_l^* = \sqrt{m_a^* m_b^*}$, 这里指 armchair 和 zigzag 两个方向; $C^{2D} = (\partial^2 E / \partial \epsilon^2)$, 其中 E 表示体系能量, ϵ 表示单轴应变变量, 这里取 -2%—2%, 步长设置 1% [60]; E_l^i 指第 i 个能级相对应变量的变化率, 即 $E_l^i = \Delta E / \epsilon$, 这里 ΔE 指 VBM/CBM 相对真空能级能量的变化. 为了验证计算方法的可靠性, 首先计算了二维黑磷烯 (BP) 的迁移率 (详见补充材料 (online) 图 S1 表示二维 BP 的平面刚度和形变势的拟合数据, 表 S1 表示二维 XO_2 和 BP 在不同应变下的真空能级), 结果显示 BP 的空穴迁移率高达 $24469.72 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这与文献报道 [61,62] 结果 ($\sim 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 相吻合, 因此计算方法是可行的.

二维 XO_2 的平面刚度 C^{2D} 和形变势 E_l^i 的拟合情况如图 6 所示, 详细计算结果列于表 2 中. 很明显, 沿 armchair 和 zigzag 两个方向平面刚度接近

重合, 且满足 $\text{NiO}_2 > \text{PtO}_2 > \text{PdO}_2$, 这与前文分析杨氏模量的变化规律基本一致. 值得注意的是, 在计算有效质量过程中, 由于 VBM/CBM 均不在高对称点, Γ - M 指 armchair 方向, zigzag 方向的有效质量需要计算该方向的能级色散曲线. 计算结果显示, NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的空穴质量明显大于电子质量, 且沿 armchair 方向的有效质量整体小于 zigzag 方向, 这也是导致 armchair 方向迁移率相对更高的主要原因. 由于有效质量和形变势的各向异

性, 使得 XO_2 的迁移率也呈现较大的各向异性. 其中二维 NiO_2 沿 armchair 方向的电子迁移率高达 $13707.96 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这归因于其较小的电子有效质量和形变势. 较小的形变势说明 NiO_2 的能级对应变响应较弱, 通过 ELF 可知, 这主要是因为 NiO_2 的轨道电子分布相对更加局域, 相邻原子之间的波函数重叠更少, 因而 VBM 和 CBM 对应变的敏感度降低, 导致 NiO_2 的形变势相对更小^[63]. 对比常见二维材料, 二维 NiO_2 的迁移率高于单层 MoS_2

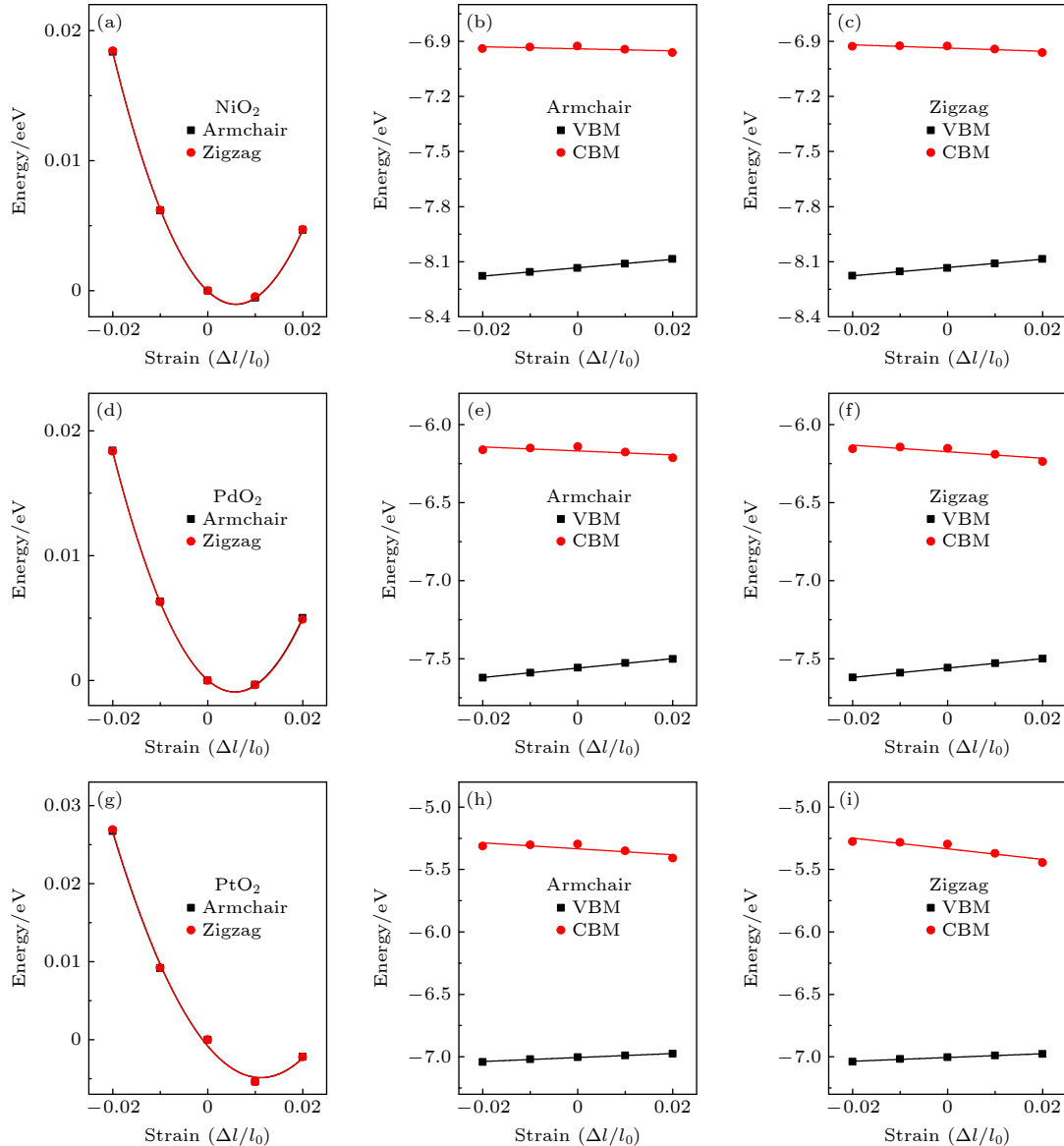


图 6 二维 XO_2 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 平面刚度和形变势拟合曲线 (a)—(c) NiO_2 ; (d)—(f) PdO_2 ; (g)—(i) PtO_2 . (a), (d), (g) 能量对单轴应变的二次项拟合用来计算平面刚度; (b) 和 (c), (e) 和 (f), (h) 和 (i) 沿扶手椅和之字形方向价带顶和导带底的能量对应应变的线性拟合, 用于计算形变势

Fig. 6. Schematic diagram of plane stiffness and deformation potential of monolayer XO_2 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$): (a)—(c) NiO_2 ; (d)—(f) PdO_2 ; (g)—(i) PtO_2 . (a), (d), (g) Quadratic fitting of the energy difference to the uniaxial strain are used to calculate the plane stiffness. (b) and (c), (e) and (f), (h) and (i) Linear fitting of the energy of VBM and CBM relative to the uniaxial strain along armchair and zigzag direction, which are used to calculate the deformation potential.

表 2 在 300 K 下, 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的有效质量 (m^*)、弹性模量 (C^{2D})、形变势 (E_l)、电子和空穴迁移率 (μ)
 Table 2. Calculated effective mass (m^*), elastic modulus (C^{2D}), deformation-potential constant (E_l), electron and hole mobility (μ) of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) at 300 K.

Materials	Direction	Carrier type	m^*/m_0	$C^{2D}/(N\cdot m^{-1})$	E_l/eV	$\mu/(cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1})$
NiO ₂	Armchair	Electron	0.63	134.81	0.56	13707.96
		Hole	2.00		2.29	53.25
	Zigzag	Electron	1.80	135.21	0.88	1944.53
		Hole	13.19		2.26	8.32
PdO ₂	Armchair	Electron	0.81	113.38	1.28	1288.12
		Hole	2.52		3.02	19.18
	Zigzag	Electron	2.42	114.25	2.10	162.17
		Hole	11.81		3.01	4.16
PtO ₂	Armchair	Electron	0.80	122.60	4.27	404.71
		Hole	1.17		1.51	270.60
	Zigzag	Electron	2.51	123.25	4.27	40.46
		Hole	8.77		1.51	40.86
BP	<i>a</i> -axis	Electron	0.17	24.81	1.59	2652.06
		Hole	0.16		2.66	495.37
	<i>b</i> -axis	Electron	1.25	105.45	5.27	140.35
		Hole	5.71		0.13	24469.72

($200\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[64] 和硅烯 ($1419\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[65], 甚至与黑磷烯 ($\sim 10^4\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[61] 相当. 与之相比, PdO₂ 和 PtO₂ 的主要由于较大的电子形变势常数, 导致其电子迁移率明显降低, 电子/空穴迁移率最高分别是 $1288.12/19.18\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $404.71/270.60\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.3 晶格振动模式

通常情况下, 可以通过声子色散谱的软化程度来判断材料的动力学稳定性, 通过图 7(a)—(c) 可见, 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的声子谱均没有虚频, 因而具备较好的动力学稳定性. 此外, 最下面的 3 条色散曲线分别表示垂直平面方向的声学声子 (out-of-plane acoustic, ZA), 平面内横向声学声子 (transverse acoustic, TA), 平面内纵向声学声子 (longitudinal acoustic, LA), 其余的 6 条色散曲线则表示光学声子 (Optical). 很明显, ZA, TA 和 LA 几乎没有重叠, 且 LA 和 Optical 之间存在明显的间隙, 这导致声子在声学支或声学支到光学支之间的散射更加困难. 同理, 这里首先计算了单层 BP 的晶格振动性质 (详见补充材料 (online) 图 S2), 结果显示在 300 K 时, BP 沿 *x* 和 *y* 方向的热导率分别为 $56.63\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $73.86\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

这与 Hong 等^[66] ($63.6\text{—}110.7\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和 Zhu 等^[67] ($24.3\text{—}83.5\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 计算结果较为接近, 说明计算方法是可行的.

热导率 κ_l 与声子群速度和声子寿命直接相关, 可以表达为 $\kappa_l = \sum c_{ph,\lambda} v_{\alpha,\lambda}^2 \tau_{\lambda}$, 式中 $c_{ph,\lambda}$, $v_{\alpha,\lambda}^2$ 和 τ_{λ} 分别表示比热容、群速度和声子寿命, 计算结果如图 7(d) 和图 7(e), 图 7(h) 和图 7(i) 所示. 可见, 声学支的群速度总体大于光学支, 且满足 $\text{Optical} < \text{ZA} < \text{TA} < \text{LA}$, 因而声学支对热导率起主导贡献. NiO₂, PdO₂ 和 PtO₂ 的 ZA, TA, LA 群速度的最高值分别约 8.6, 5.5, 3.8 km/s, 6.0, 5.1, 3.1 km/s 和 5.2, 4.3, 3.4 km/s, 即 NiO₂ 的群速度明显大于 PdO₂ 和 PtO₂. 进一步分析声子寿命不难发现, 光学支的声子寿命比较局域, 主要分布在 $\sim 150\text{ ps}$ 范围内, 而声学支的声子寿命呈弥散分布, 其中 LA 相对较小, 主要分布在 50—300 ps, NiO₂ 和 PdO₂ 的 TA 主要分布在 100—450 ps, PtO₂ 的 TA 则主要分布在 300—600 ps, 与此同时, 3 种 ZA 则主要分布在 150—600 ps 范围内. 基于群速度和声子寿命计算得到二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的晶格热导率, 如图 8 所示. 计算结果显示, NiO₂ 的热导率最大, PdO₂ 稍大于 PtO₂. 在 300 K 时, 三者的热导率分别为 $53.55\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $19.06\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $17.43\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 对比常见的二维材料, 如锡烯

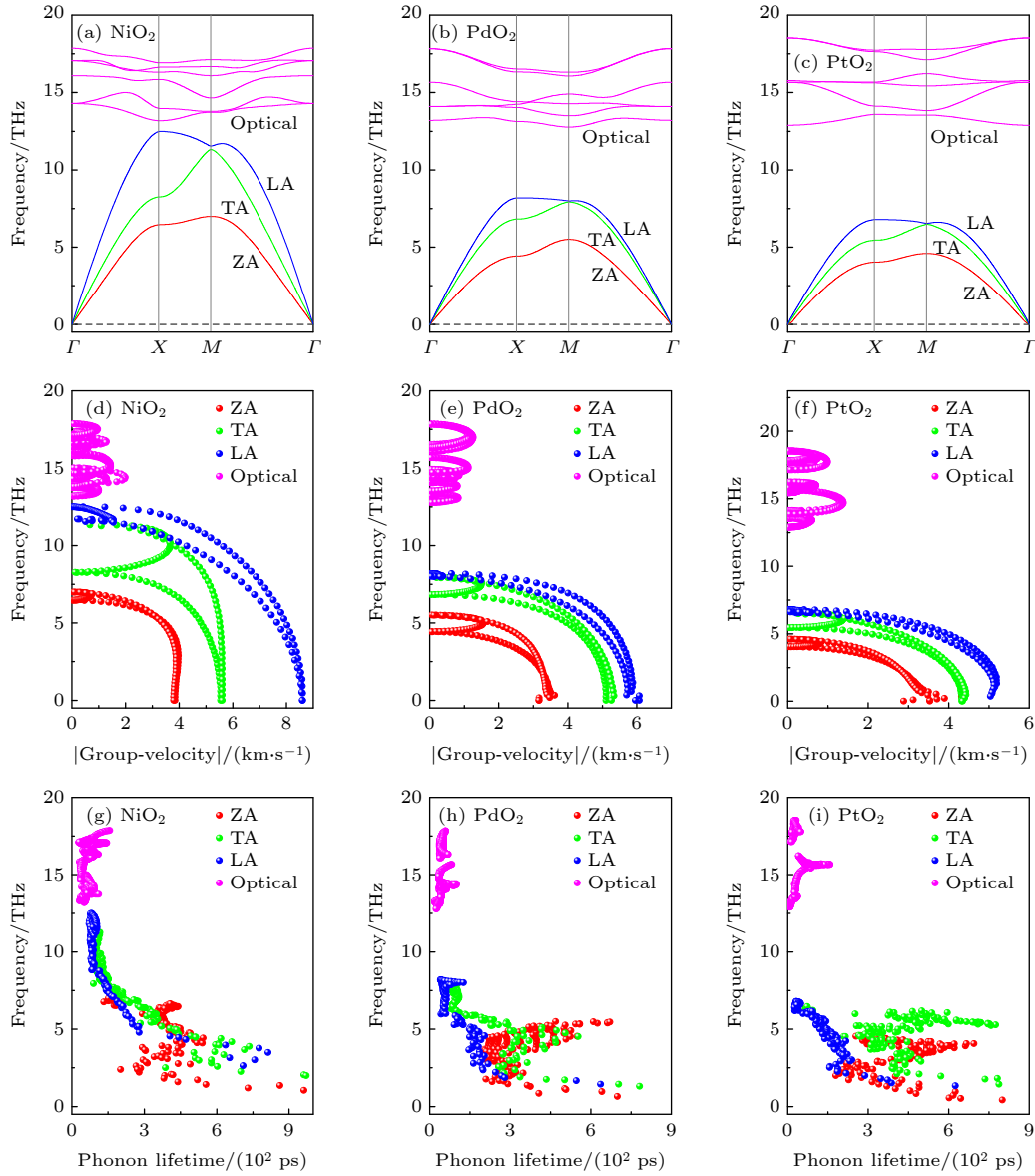


图 7 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的 (a)–(c) 声子谱、(d)–(f) 声子群速度和 (g)–(i) 声子寿命

Fig. 7. (a)–(c) Phonon dispersion, (d)–(f) group velocities and (g)–(i) phonon lifetimes of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$).

(11.6 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[68], 黑磷烯 (24.3–83.5 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[67], 硅烯 (26 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[69], 以及 MoS₂ (23.2–34.5 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[70,71], 说明二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 具备较好的热导性能. 值得指出的是, 以上热导率的计算均只是考虑三声子的相互作用. 事实上, 对于具有较大的声学-光学声子带隙的材料, 尤其是平面结构的石墨烯, h-BN 等二维材料^[72], 四声子相互作用通常扮演重要作用, 因此仅考虑三声子散射有可能会低估材料的热导率, 但其范围和趋势的分析是可靠的. 进一步地, 可以通过控制层数、扭转角度或缺陷、吸附、应变等手段来调控材料的热导率^[73,74], 因此 XO_2 的热导率可以进一步降低, 有望应用于二维热电器件.

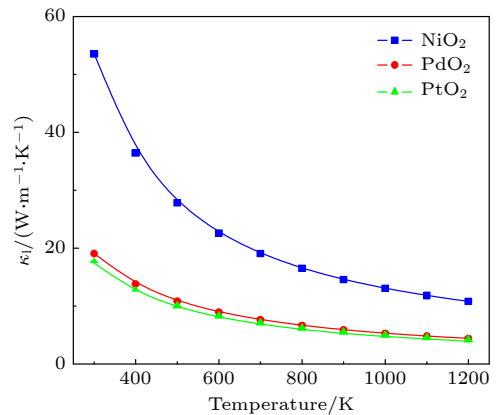


图 8 二维 XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) 的晶格热导率

Fig. 8. Lattice thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$).

4 结 论

基于第一性原理计算方法, 本文对新型二维材料 NiO_2 , PdO_2 和 PtO_2 的晶体结构、力学性质、成键特征、电子结构和热导率进行了研究. 计算结构显示, 二维 XO_2 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 具备较好的机械和动力学稳定性, 其杨氏模量分别为 124.69 N/m, 103.31 N/m 和 116.51 N/m, 泊松比分别为 0.25, 0.24 和 0.27, 具备较好的柔韧性. 二维 XO_2 均属于间接带隙半导体, 计算能隙分别为 2.95 eV, 3.00 eV 和 3.34 eV, 价带顶和导带底主要由 Ni-3d, Pd-4d, Pt-5d 和 O-2p 电子贡献. 此外, 由于有效质量和形变势的各向异性, 导致 XO_2 的迁移率也呈现较大的各向异性. 其中二维 NiO_2 的电子迁移率沿 armchair 高达 $13707.96 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, PdO_2 和 PtO_2 的电子/空穴迁移率最高分别为 $1288.12/19.18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $404.71/270.60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 声子运输性质显示, 二维 XO_2 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 的声学声子和光学声子之间不易散射, 且 NiO_2 的群速度明显大于 PdO_2 和 PtO_2 , 从而导致二维 XO_2 具备较高的热导率, 在 300 K 时, 其晶格热导率分别为 $53.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $19.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $17.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 因此, 二维 XO_2 ($X = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 在纳米电子器件和导热材料方面具备应用潜力.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Wang D, Song X L, Li P, Gao X J J, Gao X F 2020 *J. Mater. Chem. B* **8** 9028
- [3] Halo M, Casassa S, Maschio L, Pisani C, Dovesi R, Ehinon D, Baraille I, Rerat M, Usvyat D 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4434
- [4] Zhou M F, Wang W H, Lu J P, Ni Z H 2021 *Nano Res.* **14** 29
- [5] Fang W Y, Kang W B, Zhao J, Zhang P C 2020 *Chin. Phys. B* **29** 096301
- [6] Yeoh K H, Yoon T L, Rusi, Ong D S, Lim T L 2018 *Appl. Surf. Sci.* **445** 161
- [7] Yuan J H, Yu N N, Xue K H, Miao X S 2017 *Appl. Surf. Sci.* **409** 85
- [8] Lahmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealet B, Aufray B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [9] Yang Y, Zhang H, Song L H, Liu Z L 2021 *Appl. Surf. Sci.* **542** 148691
- [10] Li X B, Guo P, Cao T F, Liu H, Lau W M, Liu L M 2015 *Sci. Rep.* **5** 10848
- [11] Sharma S, Kumar S, Schwingenschlöggl U 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 044013
- [12] Shi Z Q, Li H, Xue C L, Yuan Q Q, Lv Y Y, Xu Y J, Jia Z Y, Gao L, Chen Y, Zhu W, Li S C 2020 *Nano Lett.* **20** 8408
- [13] Li T S 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235407
- [14] Peng R, Ma Y, He Z, Huang B, Kou L, Dai Y 2019 *Nano Lett.* **19** 1227
- [15] Yan P, Gao G Y, Ding G Q, Qin D 2019 *Rsc Adv.* **9** 12394
- [16] Naghavi S S, He J, Xia Y, Wolverson C 2018 *Chem. Mater.* **30** 5639
- [17] Hu Z Y, Li K Y, Lu Y, Huang Y, Shao X H 2017 *Nanoscale* **9** 16093
- [18] Fang W Y, Li P A, Yuan J H, Xue K H, Wang J F 2019 *J. Electron. Mater.* **49** 959
- [19] Chen Z Y, Xiong M, Zeng Z Y, Chen X R, Chen Q F 2021 *Solid State Commun.* **326** 114163
- [20] Rajput K, Roy D R 2019 *Appl. Nanosci.* **9** 1845
- [21] Qu L H, Yu J, Mu Y L, Fu X L, Zhong C G, Min Y, Zhou P X, Zhang J M, Zou Y Q, Lu T S 2019 *Mater. Res. Bull.* **119** 110533
- [22] Chaurasiya R, Dixit A, Pandey R 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082540
- [23] Ersan F, Ozaydin H D, Gokoglu G, Akturk E 2017 *Appl. Surf. Sci.* **425** 301
- [24] Cakir D, Peeters F M, Sevik C 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 203110
- [25] Shukla A, Gaur N K 2020 *Chem. Phys. Lett.* **754** 137717
- [26] Shang J, Li C, Tang X, Du A J, Liao T, Gu Y T, Ma Y D, Kou L Z, Chen C F 2020 *Nanoscale* **12** 14847
- [27] Chaouche A C, Lachebi A, Abid H, Benchehima M, Driz M 2019 *Superlattices Microstruct.* **130** 249
- [28] Zhu Y Y, Ji X, Cheng S, Chern Z Y, Jia J, Yang L F, Luo H W, Yu J Y, Peng X W, Wang J H, Zhou W J, Liu M L 2019 *Acs Nano* **13** 9091
- [29] Wang Y J, Li F F, Zheng H L, Han X F, Yan Y 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28162
- [30] Huang Q J, Ma J L, Xu D W, Hu R, Luo X B 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 185111
- [31] Song Y Q, Yuan J H, Li L H, Xu M, Wang J F, Xue K H, Miao X S 2019 *Nanoscale* **11** 1131
- [32] Yuan J H, Song Y Q, Chen Q, Xue K H, Miao X S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **469** 456
- [33] Ho T H, Dong H C, Bui V Q, Kawazoe Y, Le H M 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 18149
- [34] Yuan H, Li Z Y, Yang J L 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 9055
- [35] Mohammed H A H, Dongho-Nguimdo G M, Joubert D P 2021 *Physica E* **127** 114514
- [36] Lei Z H, Wang W L, She J C 2021 *Chin. Phys. B* **30** 047102
- [37] Shimazaki T, Suzuki T, Kubo M 2011 *Theor. Chem. Acc.* **130** 1031
- [38] Shokri A, Yazdani A, Rahimi K 2020 *Mater. Chem. Phys.* **255** 123617
- [39] Hafner J 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2044
- [40] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [41] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [42] Krukau A V, Vydrov O A, Izmaylov A F, Scuseria G E 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 224106
- [43] Blochl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
- [44] Eriksson F, Fransson E, Erhart P 2019 *Adv. Theor. Simul.* **2** 1800184
- [45] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [46] Togo A, Chaput L, Tanaka I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 094306
- [47] Zhang C Z, Liu J Y, Shen H M, Lo X Z, Sun Q 2017 *Chem.*

- Mater.* **29** 8588
- [48] Shin H, Kang S, Koo J, Lee H, Kim J, Kwon Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 114702
- [49] Qin Y, Zha X H, Bai X, Luo K, Huang Q, Wang Y, Du S 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 135302
- [50] Xiong W Q, Huang K X, Yuan S J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 13518
- [51] Lajevardipour A, Neek-Amal M, Peeters F M 2012 *J. Phys.-Condens. Mat.* **24** 175303
- [52] Hess P 2017 *Nanotechnology* **28** 064002
- [53] Efetov D K, Kim P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 256805
- [54] Jain A, McGaughey A J 2015 *Sci. Rep.* **5** 8501
- [55] Hossain M T, Rahman M A 2020 *J. Mol. Model.* **26** 40
- [56] Min K, Aluru N R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 013113
- [57] Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235406
- [58] Jing Y, Ma Y D, Li Y F, Heine T 2017 *Nano Lett.* **17** 1833
- [59] Pu C Y, Yu J H, Yu R M, Tang X, Zhou D W 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 12231
- [60] Zha X H, Zhou J, Luo K, Lang J J, Huang Q, Zhou X, Francisco J S, He J, Du S 2017 *J. Phys.: Condens. Matter.* **29** 165701
- [61] Xu Y, Liu G, Xing S A, Zhao G, Yang J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14902
- [62] Fei R X, Li Y 2014 *Nano Lett.* **14** 2884
- [63] Fang R H, Cui X Y, Stampfl C, Ringer S P, Zheng R K 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 2276
- [64] Zeng L, Xin Z, Chen S W, Du G, Kang J F, Liu X Y 2014 *Chinese Phys. Lett.* **31** 027301
- [65] Nemeč H, Kratochvílová I, Kuzel P, Sebera J, Kochalska A, Nozar J, Nespurek S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 2850
- [66] Hong Y, Zhang J, Huang X, Zeng X C 2015 *Nanoscale* **7** 18716
- [67] Zhu L Y, Zhang G, Li B W 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214302
- [68] Peng B, Zhang H, Shao H Z, Xu Y C, Zhang X C, Zhu H Y 2016 *Sci. Rep.-Uk* **6** 20225
- [69] Gu X K, Yang R G 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 025102
- [70] Cai Y Q, Lan J H, Zhang G, Zhang Y W 2014 *Phys. Rev. B* **89** 035438
- [71] Zulfiqar M, Zhao Y C, Li G, Li Z C, Ni J 2019 *Sci. Rep.-Uk* **9** 4571
- [72] Feng T, Ruan X 2018 *Phys. Rev. B* **97** 045202
- [73] Zeng Y J, Feng Y X, Tang L M, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 183103
- [74] Chen X K, Chen K Q 2020 *J. Phys.: Condens. Matter.* **32** 153002

Elastic constants, electronic structures and thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$)*

Fang Wen-Yu^{1) #} Chen Yue^{1) #} Ye Pan¹⁾ Wei Hao-Ran¹⁾ Xiao Xing-Lin¹⁾
 Li Ming-Kai^{1) †} Ahuja Rajeev²⁾ He Yun-Bin^{1) ‡}

1) (*Ministry-of-Education Key Laboratory of Green Preparation and Application for Functional Materials, Hubei Key Laboratory of Polymer Materials, Hubei Key Lab of Ferro & Piezoelectric Materials and Devices, School of Materials Science & Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

2) (*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Uppsala S-751-20, Sweden*)

(Received 28 May 2021; revised manuscript received 5 September 2021)

Abstract

Based on the first-principles calculations, the stability, elastic constants, electronic structure, and lattice thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) are investigated in this work. The results show that XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) have mechanical and dynamic stability at the same time. In addition, the Young's modulus of monolayer NiO_2 , PdO_2 and PtO_2 are $124.69 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $103.31 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ and $116.51 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, Poisson's ratio of monolayer NiO_2 , PdO_2 and PtO_2 are 0.25, 0.24 and 0.27, respectively, and each of them possesses high isotropy. The band structures show that monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) are indirect band-gap semiconductors with energy gap of 2.95 eV, 3.00 eV and 3.34 eV, respectively, and the energy levels near the valence band maximum and conduction band minimum are mainly composed of Ni-3d/Pd-4d/Pt-5d and O-2p orbital electrons. Based on deformation potential theory, the carrier mobility of each monolayer is calculated, and the results show that the effective mass and deformation potential of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) along the armchair and zigzag directions show obvious anisotropy, and the highest electron and hole mobility are 13707.96 and $53.25 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 1288.12 and $19.18 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, and 404.71 and $270.60 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ for NiO_2 , PdO_2 and PtO_2 , respectively. Furthermore, the lattice thermal conductivity of monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) at 300 K are $53.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $19.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $17.43 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively. These properties indicate that monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$) have potential applications in nanometer electronic materials and thermal conductivity devices.

Keywords: monolayer XO_2 ($X = Ni, Pd, Pt$), electronic structure, carrier mobility, lattice thermal conductivity

PACS: 63.20.dk, 73.22.-f, 78.20.Bh, 78.20.Ci

DOI: [10.7498/aps.70.20211015](https://doi.org/10.7498/aps.70.20211015)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61874040, 11774082, 11975093), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB1503500), the Creative Research Groups of Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2019CFA006), and the Program for Science and Technology Innovation Team in Colleges of Hubei Province, China (Grant No. T201901).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: mkli@hubu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ybhe@hubu.edu.cn