

单层二硫化钼纳米带弛豫性能的分子动力学研究

王卫东 李龙龙 杨晨光 李明林

Molecular dynamics study on relaxation properties of monolayer MoS₂ nanoribbons

Wang Wei-Dong Li Long-Long Yang Chen-Guang Li Ming-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 160201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.160201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.160201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳纳米管中水孤立子扩散现象的模拟研究

Simulation studies on the diffusion of water solitons in carbon nanotube

物理学报.2016, 65(14): 140202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.140202>

碳纳米管阵列水渗透性质的研究

Water permeability in carbon nanotube arrays

物理学报.2015, 64(23): 230201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.230201>

高应变率压缩下纳米孔洞对金属铝塑性变形的影响研究

Plastic deformation in nanoporous aluminum subjected to high-rate uniaxial compression

物理学报.2015, 64(17): 170201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.170201>

运动物体在颗粒物质中的动力学过程及最大穿透深度仿真研究

Simulation of the projectile dynamics in granular media

物理学报.2013, 62(13): 130204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.130204>

Pb液滴在Ni基底润湿铺展行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the wetting behavior of Pb droplet on Ni substrate

物理学报.2013, 62(12): 120203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.120203>

单层二硫化钼纳米带弛豫性能的分子动力学研究*

王卫东^{1)2)†} 李龙龙¹⁾ 杨晨光¹⁾ 李明林^{3)‡}

1)(西安电子科技大学机电工程学院, 西安 710071)

2)(香港城市大学机械与生物医学工程系, 香港 999077)

3)(福州大学机械工程及自动化学院, 福州 350116)

(2016年4月27日收到; 2016年6月5日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 基于REBO势函数研究了不同长宽比的单层二硫化钼纳米带在不同热力学温度(0.01—1600 K)条件下的弛豫性能. 对弛豫过程中纳米带的能量变化和表面起伏程度进行了分析对比, 研究了单层二硫化钼纳米带自由弛豫的动态平衡过程. 仿真结果显示: 理想温度(0.01 K)条件下, 分子动能较低, 振动振幅较小, 并不足以使纳米带产生起伏现象; 但在室温或高温条件下时, 纳米带的边缘及内部均会出现一定程度的起伏; 随着体系温度的升高以及纳米带长宽比的增加, 起伏程度也会增大. 最后, 讨论了不同热力学温度条件下, 手性对纳米带弛豫性能的影响. 研究表明, 不同于扶手椅型纳米带, 锯齿型纳米带不仅会出现垂直于纳米带表面的起伏和弯曲, 同时还会在纳米带面内出现明显的沿着宽度方向的弯曲现象.

关键词: 单层二硫化钼, 弛豫性能, 手性, 分子动力学仿真

PACS: 02.70.Ns, 05.10.-a, 61.48.-c, 67.25.du

DOI: 10.7498/aps.65.160201

1 引言

2004年英国曼彻斯特大学的Novoselov等^[1]采用微机械剥离法从石墨晶体上剥离出石墨烯以来, 人们对类石墨烯二维纳米材料的研究越来越多^[2-5], 特别是关于单层二硫化钼的研究^[3-9]. 二硫化钼晶体是禁带宽度为1.29 eV的间接带隙半导体^[10], 具有良好的热稳定性、比表面积大、表面活性大等优点, 在固体润滑剂^[11]、电化学储氢^[12]以及电化学储锂等^[13]方面有着广泛的应用. 然而, 单层二硫化钼薄膜却是禁带宽度为1.8 eV的直接带隙半导体^[10], 它的晶体结构具有典型的层状结构特点, 由S-Mo-S原子构成“二夹一”结构(如图1所示), 由于其特殊的原子层结构, 单层二硫化钼具有独特的光学和电学特性^[14,15], 在微电子领域具有广泛的应用前景. 目前, Radisavljevic等^[16]利用单

层二硫化钼作为通道材料制作出了具有高电流开关比以及高电子迁移率的超低待机功耗的场效应晶体管.

此外, Jiang等^[8]通过分子动力学仿真研究了单层二硫化钼手性、尺寸大小以及应变对其杨氏模量和导热系数的影响. Liu等^[17]发现单层二硫化钼的常温热导率是1.35 W/mK, 并证实其长度、宽度以及手性对其常温热导率的影响不大. 吴木生等^[18]采用第一性原理平面波赝势方法, 研究了双轴拉应变下单层二硫化钼晶体的电子结构性质. 其结果表明对单层二硫化钼施加一个很小的应变(0.5%)时, 其能带结构会由直接带隙转变为间接带隙. 并且随着应变的增加, 能带虽然仍旧保持间接带隙的特征, 但其禁带宽度会呈现线性下降的趋势. 刘俊等^[19]研究了通过吸附不同有机分子对单层二硫化钼进行化学掺杂. 其结果表明吸附不同有机分子的单层二硫化钼结构均表现出间接带隙的

* 国家自然科学基金(批准号: 51205302, 50903017)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangwd@mail.xidian.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liminglin@fzu.edu.cn

特征, 但吸附分子种类不同会使单层二硫化钼表现出不同的半导体性质, 这说明对单层二硫化钼掺杂类型的调控可以通过改变吸附分子种类来实现. 以上提及的对单层二硫化钼的仿真模拟方面的研究工作也主要集中于其良好热传导性能及能带变化方面, 而有关单层二硫化钼分子动力学弛豫仿真方面并没有涉及.

另外, 根据 Mermin-Wagner 理论^[20,21], 长的波长起伏会使长程有序的二维晶体受到破坏. 而且根据弹性理论^[22,23]可知, 二维薄膜在有限温度 (> 0 K) 条件下会表现出不稳定性, 尤其是会发生弯曲现象. 二维材料石墨烯已被证实自然状态下并非是完美的平面结构, 而是存在一定的褶皱^[2,24-26], 那么同为二维材料的单层二硫化钼薄膜是否也同样存在褶皱呢? 虽然单层二硫化钼薄膜已经在实验室中成功制备出来^[4,5,9]并用于实验研究, 但对其研究的重点却主要集中在其良好的光电特性方面^[14,15], 而对于其具体形态变化却没有过多的描述.

基于以上原因, 本文采用分子动力学方法, 采用 REBO(reactive empirical bond order) 势函数对不同长宽比单层二硫化钼纳米带的弛豫性能进行了分子动力学模拟, 模拟单层二硫化钼在弛豫过程中的动态平衡演化过程, 从而探究单层二硫化钼在自然状态下的本质结构特征以及纳米带的长宽比

和环境温度对其弛豫性能的影响, 以期推动单层二硫化钼弛豫性能理论的完善.

2 物理模型及模拟方法

2.1 单层二硫化钼模型

单层二硫化钼具有典型的层状结构特点, 由 S-Mo-S 原子构成三明治结构, 如图 1 所示, 一层平面六角形的 Mo 原子层位于两层 S 原子层之间, S 原子和 Mo 原子各自按照六边形对称排列^[6]. 每个 S 原子与 3 个 Mo 原子之间距离相等, 每个 Mo 原子有 6 个等距离的 S 原子环绕^[6,7]. Mo 原子层和 S 原子层间通过共价键结合, 其中 Mo—S 键长大约为 0.241 nm. 本文拟先对三种尺寸的扶手椅型单层二硫化钼纳米带的弛豫性能进行模拟, 其模型参数及所含原子数如表 1 所示.

表 1 扶手椅型单层二硫化钼纳米带模型参数
Table 1. Structural parameters of armchair monolayer MoS₂ nanoribbons.

模型编号	长度	宽度	长宽比	原子数
	$L/\text{Å}$	$W/\text{Å}$		
1	190.101	189.96	1.001	12705
2	190.101	37.992	5.005	2625
3	190.101	18.996	10.01	1365

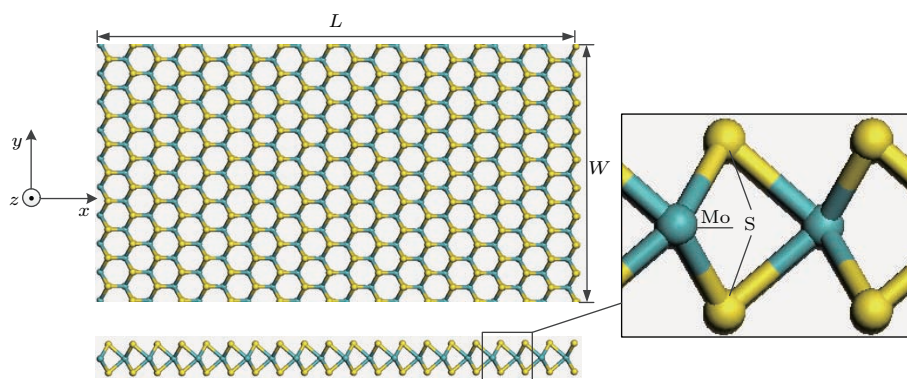


图 1 (网刊彩色) 扶手椅型单层二硫化钼纳米带结构示意图

Fig. 1. (color online) Structure diagram of armchair monolayer MoS₂ nanoribbons.

2.2 模拟方法和条件

2.2.1 模拟方法

分子动力学方法的基本原理是将原子或者分子组成的系统抽象成粒子, 通过定义的粒子间相互

作用势, 求出每个原子所受到的外力; 进而在选定的时间步长、边界条件和初始条件下, 建立体系内粒子的牛顿运动方程, 并运用数值方法求解得到粒子的运动轨迹和速度分布等. 本文所使用的分子动力学软件是美国 Sandia 国家实验室开发的开

源软件包 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator), 它可以支持包括气态、液态或者固态相形态以及各种系综下的原子/分子体系, 并提供支持多种势函数, 且具有良好的并行扩展性. 然而, 鉴于其无法可视化观察仿真过程, 因此需要借助其他软件进行后处理. 本文使用 VMD (visual molecular dynamics) 软件观察弛豫仿真过程中单层二硫化钼纳米带的动态变化.

分子动力学计算的一个关键问题是原子势函数的选取, 它直接决定着分子模拟的精度. 由于单层二硫化钼是典型的“二夹一”分子结构, 其上下的两层 S 原子层与中间 Mo 原子层间以极强的共价键结合, 因此选取势函数时应该选取考虑角度效应的多体势函数^[27]. 这种多体势函数包括 MEAM 势、 Tersoff 势、 TB 势、 Stillinger-Weber 势、 Airebo 势、 REBO 势等. Jiang 等^[8] 针对单层二硫化钼的特殊晶格结构对 Stillinger-Weber 势函数进行了修正, 并提出了一种适用于单层二硫化钼分子动力学仿真的 Stillinger-Weber 势函数; Liang 等^[28,29] 对 Brenner^[30] 提出的 REBO 势函数进行了修正, 提出了一种适用于 Mo-S 原子结构分子动力学仿真的 REBO 势函数. 由于修正后的 REBO 势函数可以更好地模拟 Mo—S 共价键的各种特性, 包括键长、键角、键能、晶格常数和键的断裂重组等动态行为^[31,32], 因此本文选择 REBO 势函数表示单层二硫化钼结构中 Mo 原子与 S 原子之间的相互作用.

REBO 势函数表示为

$$E = \frac{1}{2} \sum f_{ij}^C(r_{ij}) [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})], \quad (1)$$

其中

$$V^R(r_{ij}) = \left(1 + \frac{Q}{r_{ij}}\right) A e^{-\alpha r_{ij}}, \quad (2)$$

$$V^A(r_{ij}) = B e^{-\beta r_{ij}}, \quad (3)$$

E 是体系的总能量, $V^R(r_{ij})$ 和 $V^A(r_{ij})$ 分别是对势的排斥项和吸引项, r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离, $f_{ij}^C(r_{ij})$ 是光滑截断函数, b_{ij} 为反映多体作用的键序函数, 其具体形式见文献^[28].

分子动力学通过对时间离散, 由 t 时刻的位置、速度、加速度等参数及其时间导数求出 $t + \Delta t$ 时刻的参数. 在进行分子动力学仿真时, 为了获得下一时刻的参数, 需要对分子运动方程进行数值求解. 常见的数值求解方法有 Verlet 算法、Leap-frog 算法、Velocity-verlet 算法和 Gear 预测校正算法等.

本文中系统运动方程求解采用 Velocity-verlet 算法, 其具体形式如下:

$$\begin{cases} r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) + \frac{1}{2}\alpha(t)\Delta t^2, \\ v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\alpha(t) + \alpha(t + \Delta t)}{2}\Delta t. \end{cases} \quad (4)$$

2.2.2 模拟条件

分子动力学模拟的弛豫过程就是一个对体系不施加任何外部力的松弛过程, 以使其达到稳定的平衡状态. 在弛豫过程结束后, 模型结构由人为初始结构转变为真实初始结构, 并使势能减小达到稳定状态. 一般在进行分子动力学仿真时, 都要进行弛豫过程, 其目的是使模型最接近自然形态, 保证仿真数据的准确性. 因此, 为了更确切地表示单层二硫化钼纳米带在自然状态下的特性, 在分子动力学仿真时, 本文对体系施加非周期性边界条件, 并且不施加任何外部约束, 整个模拟过程对初始单层二硫化钼模型进行无约束弛豫, 并使系统处于能量最低的平衡状态.

为了观察体系温度对单层二硫化钼弛豫性能的影响, 体系系综选取正则系综 (NVT), 在热力学温度 0.01, 300, 600, 900, 1200 和 1500 K 条件下进行分子动力学仿真, 时间步长取 1 fs, 并采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节, 以避免体系温度变化对仿真结果产生影响.

3 结果与分析

3.1 理想温度条件 (0.01 K)

图 2 给出了三种扶手椅型单层二硫化钼纳米带在理想温度 (0.01 K) 条件下弛豫 30 ps 后的原子构型图 (其中上图为模型主视图, 下图为模型宽度方向侧视图). 显然, 纳米带并没有出现明显的起伏现象. 另外, 从图 3 (a) 中模型 3 系统总能量的演化图中可以看出, 大约在 20 ps 处模型 3 总能量的演化曲线逐渐趋于平稳状态, 此时可以认为体系已经进行了充分的弛豫. 然而, 此时纳米带中各原子并非完全处于静止状态, 而是处于振幅较小的振动状态. 定义起伏高度等于纳米带厚度方向上原子间最大距离减去纳米带的厚度值, 则模型 3 的起伏高度如图 3 (b) 所示. 显然, 经过充分弛豫后, 纳米带的起伏高度随着时间周期性改变.

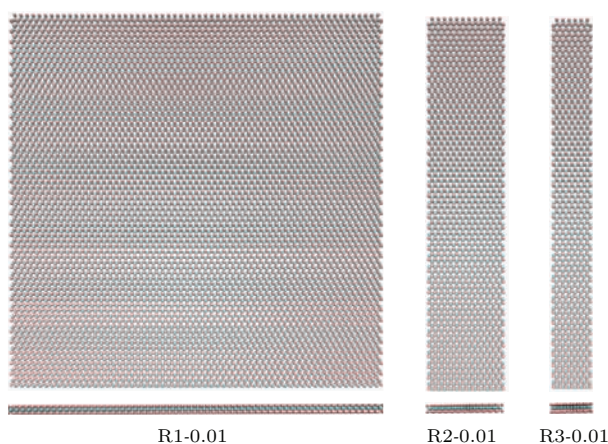


图2 理想温度条件下三种纳米带充分弛豫后的原子构型图

Fig. 2. Atomic configuration of three kinds of fully-relaxed nanoribbons at ideal temperature.

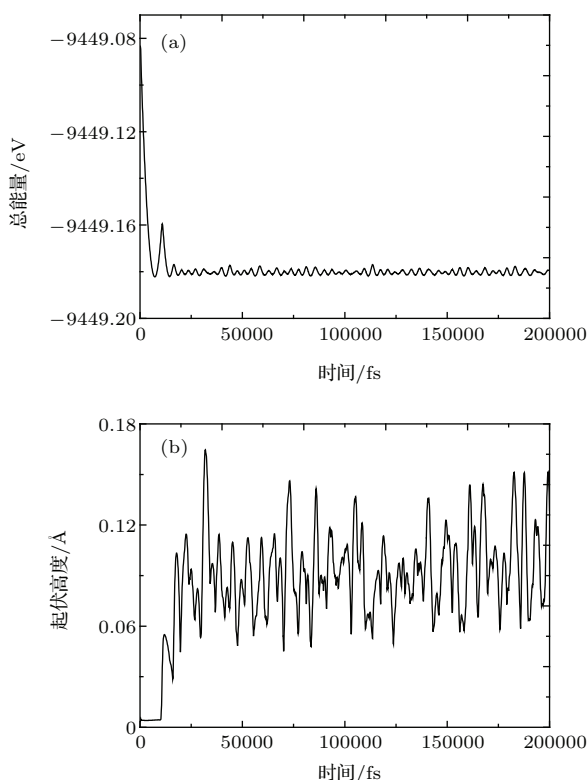


图3 模型3体系的(a)总能量和(b)起伏高度随时间变化曲线

Fig. 3. Curves of (a) total energy and (b) fluctuation height versus time for model 3.

显然,在理想温度条件下单层二硫化钼纳米带并没有出现起伏或者褶皱等现象,这是其性质不同于二维材料石墨烯^[2,21]之处.王卫东等^[2]指出引起二维材料石墨烯产生起伏现象的主要原因是由于边缘悬挂键的存在,石墨烯容易发生法向失稳现象.不同于单层原子厚度的石墨烯,单层二硫化钼是由三层原子层堆叠构成,且各原子层间以较强的

共价键结合,法向失稳现象不易发生,因此理想温度条件下单层二硫化钼纳米带并不会出现起伏、褶皱等现象.然而,从图3(b)中可以看出,经过充分弛豫后,随着时间的增加,模型3的起伏高度呈现周期性变化状态.这是由于在理想温度条件下,体系的动能趋近于零,硫原子及钼原子处于近似静止状态,并且模型内部的各原子由于共价键的作用,其振动幅度几乎可以忽略不计,然而边缘部分原子由于悬挂键的存在而振动幅度较内部原子大,因此起伏高度的变化主要是由边缘部分原子的振动引起的.然而,虽然边缘部分原子存在振动,但由于其振动幅度较小(最大起伏高度小于0.18 Å),并不足以引起纳米带产生起伏或者褶皱.

3.2 室温条件(300 K)

仿真结果显示,室温条件下模型达到充分弛豫状态所需的时间大于理想温度充分弛豫所需时间,约需要40 ps,该体系才能充分弛豫,室温条件三种模型弛豫后的原子构型如图4所示.与理想温度条件不同,室温条件下单层二硫化钼纳米带边缘及内部均会产生起伏现象,并且模型的表面起伏程度随着模型长宽比的增加也在变大,这与石墨烯的弛豫特性相仿^[2,21].

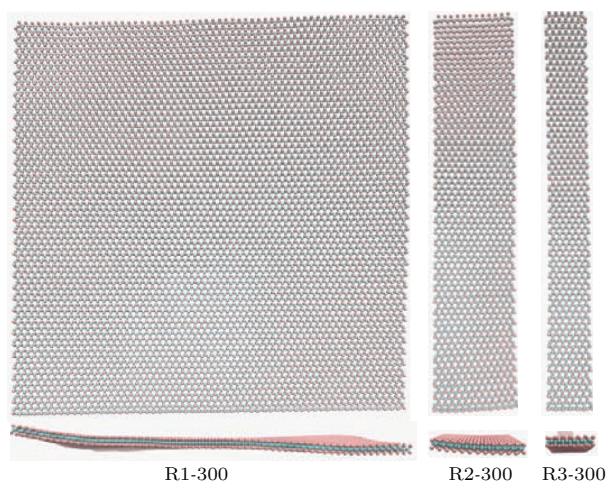


图4 (网刊彩色)室温条件下三种纳米带充分弛豫后的原子构型图

Fig. 4. (color online) Atomic configuration of three kinds of full-relaxed nanoribbons at room temperature.

在实际实验中,人们采用SEM所观察的单层二硫化钼的尺寸往往在几十纳米甚至微米量级,即模型体系相对较大,因此模型1的模拟结果更具有参考价值.此时室温条件下,可观察到单层二硫化

钼纳米带会出现起伏现象,并且在模型2和模型3样也观察到这种起伏现象.对比图2和图4中三种单层二硫化钼纳米带在理想温度条件下和室温条件下的弛豫仿真结果可知,温度对其弛豫性能的影响很大,因此研究不同温度条件下单层二硫化钼纳米带的弛豫性能是必要的.

3.3 高温条件 (600—1500 K)

对三种扶手椅型单层二硫化钼纳米带在热力学温度600—1500 K条件下进行弛豫仿真,仿真结果显示随着体系温度的升高,分子运动也愈加剧烈,而体系充分弛豫所需要的仿真时间也越来越长.

图5、图6和图7分别给出了模型1、模型2和模型3在高温条件下经过充分弛豫后的原子构型图

(上图为模型的主视图,下图为模型长度方向的侧视图).可以看出,随着体系温度的升高,三种扶手椅型单层二硫化钼纳米带的起伏现象愈加显著,并且随着模型长宽比的增加,其表面的起伏高度及起伏程度均在变大;甚至,高长宽比的纳米带(模型3)还出现了较大的垂直于纳米带表面的弯曲状起伏.同时还观察到,仿真温度越高,纳米带边缘部分原子运动也就越剧烈,当仿真温度达到1500 K时,三种纳米带边缘大部分原子均会出现明显偏离纳米带体系的现象,这说明纳米带边缘部分晶格结构已被破坏,晶体已经发生了相变,根据Lindemann判据^[33],可认为此时单层二硫化钼纳米带已经开始熔化,这也与二硫化钼的熔点一致^[34],这也说明在分子动力学模拟中REBO势函数可以较为准确地描述二硫化钼的物理性质.

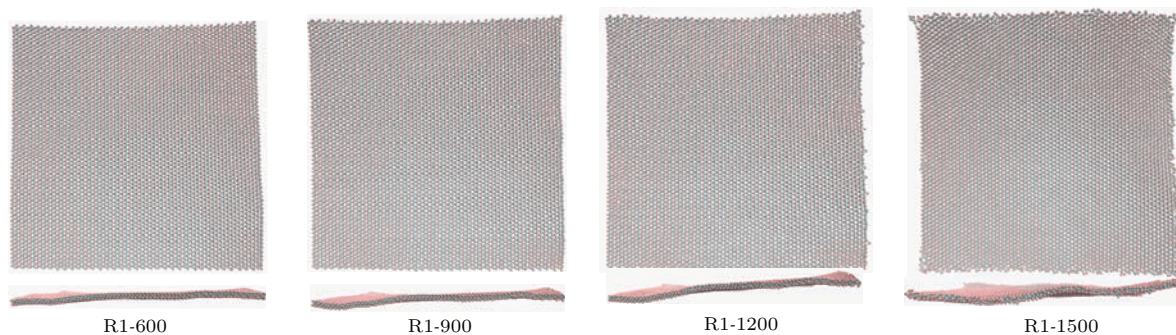


图5 (网刊彩色) 高温条件下模型1充分弛豫后的原子构型

Fig. 5. (color online) Atomic configuration of fully-relaxed module 1 at high temperature.

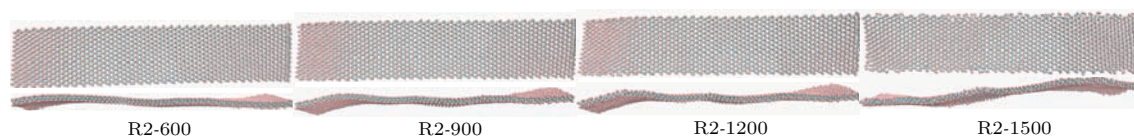


图6 (网刊彩色) 高温条件下模型2充分弛豫后的原子构型

Fig. 6. (color online) Atomic configuration of fully-relaxed module 2 at high temperature.

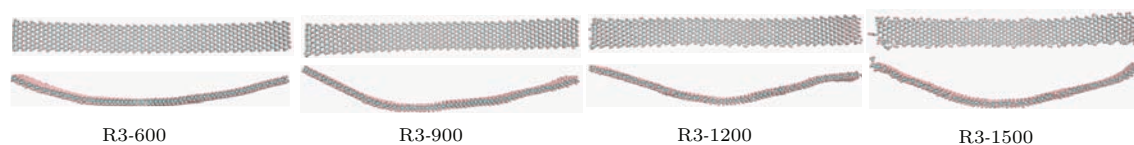


图7 (网刊彩色) 高温条件下模型3充分弛豫后的原子构型

Fig. 7. (color online) Atomic configuration of fully-relaxed module 3 at high temperature.

图8给出了模型1、模型2和模型3的动能及势能随体系温度变化曲线.显然,模型动能及势能变化均与体系温度息息相关,体系温度越高,动能及势能越大;分子运动愈剧烈,体系内所含原子数

越多,体系总动能越大.模型1中原子数目多于模型2以及模型3,模型2中原子数目多于模型3.如图8(a)所示,相同温度条件下,模型1的动能大于模型2及模型3的动能,模型2的动能大于模型3

的动能, 且体系动能与温度呈现线性关系. 同时, 如图 8(b) 所示, 相同温度条件下, 模型 3 的势能远大于模型 2 以及模型 1, 模型 2 的势能远大于模型 1. 这是由于在进行弛豫仿真前进行了模型体系能量的最小化, 从而导致模型体系越大, 所含原子个数越多, 其势能及总能量就越小. 这说明在进行分子动力学弛豫仿真时, 模型体系内的能量变化与体系温度密切相关, 其势能与动能均随着温度的升高而变大.

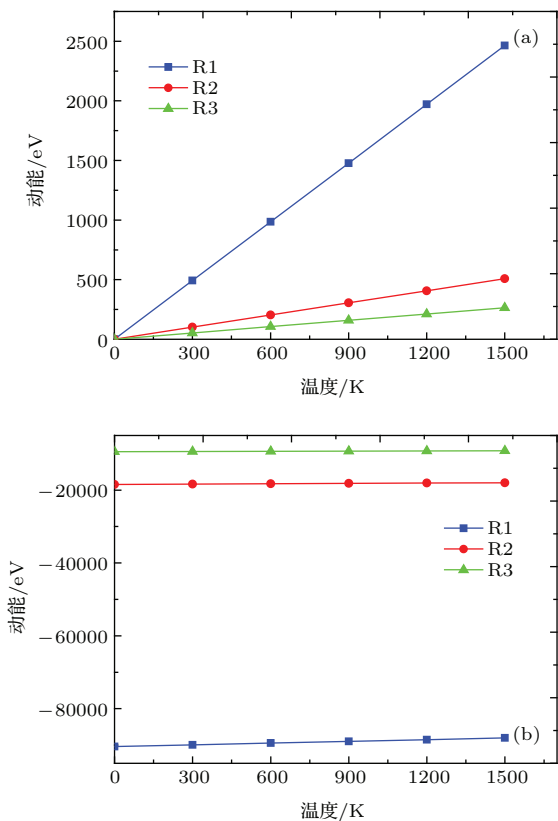


图 8 模型 1、模型 2 和模型 3 体系的 (a) 动能和 (b) 势能随温度的变化曲线

Fig. 8. Curves of (a) kinetic energy and (b) potential energy versus temperature for model 1, model 2 and model 3.

图 9 给出了模型 1、模型 2 和模型 3 在不同热力学温度条件下充分弛豫后, 体系总能量与模型所含原子个数的变化曲线. 可以看出, 同一热力学温度条件下, 模型体系总能量与体系所含原子个数呈线性关系; 并且, 由于在弛豫前进行了系统能量的最小化, 因此相同温度条件下, 模型体系内所含原子数越多, 其总能量也就越低 [2]; 对同一模型来说, 仿真温度越高, 体系总能量也就越大, 这也与上述动能及势能随温度的变化趋势相符合.

图 10(a) 给出了模型 1、模型 2 和模型 3 的表面最大起伏高度随温度的变化曲线. 可以看出, 单层

二硫化钼纳米带表面的起伏高度与体系温度及模型的长宽比有明显的相关性. 一般来说体系温度越高, 模型表面的起伏高度也就越大; 模型长宽比越大, 起伏高度也就越大. 如果定义模型的起伏程度为最大起伏高度与模型最小特征尺寸的比值, 则模

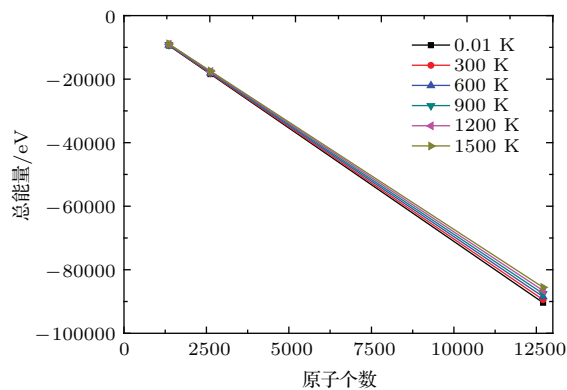


图 9 (网刊彩色) 模型 1、模型 2 和模型 3 的体系总能量随原子个数的变化曲线

Fig. 9. (color online) Curves of total energy versus atomicity for model 1, model 2 and model 3.

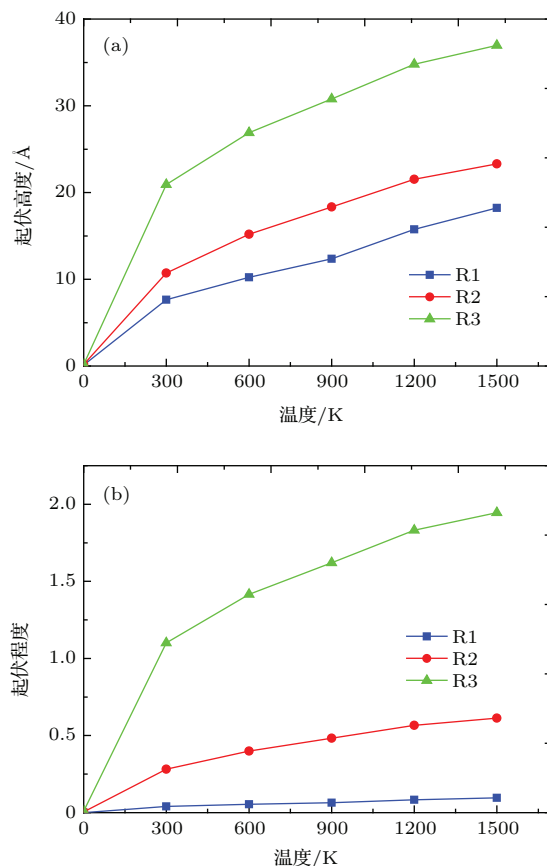


图 10 模型 1、模型 2 和模型 3 的 (a) 表面起伏高度和 (b) 起伏程度随温度变化曲线

Fig. 10. Curves of (a) fluctuation height and (b) fluctuation degree versus temperature for model 1, model 2 and model 3.

型1、模型2和模型3的表面最大起伏程度随温度的变化曲线如图10(b)所示. 可以发现: 由于模型1的最小特征尺寸是模型2的5倍, 模型2的最小特征尺寸是模型3的5倍, 相同温度条件下, 模型3的起伏程度显然远大于模型1及模型2. 也就是说, 体系温度越高, 模型的起伏程度也就越大; 相同的温度条件下, 随着模型长宽比的减小, 单层二硫化钼纳米带的表面起伏高度及起伏程度均在减小.

同时, 在弛豫仿真过程中还发现, 随着体系仿真温度的升高, 模型出现起伏现象的同时还伴随着模型边缘的翘曲, 并且翘曲现象也会随着模型长宽比的增加而变得更加剧烈. 因此, 在这里需特别指出: 上述中的最大起伏高度不仅含有模型表面的起伏, 同时也包括了二硫化钼纳米带的边缘翘曲. 虽然在模拟过程中由于参数设置的差异, 可能会引起仿真结果有所差异, 但从整体的仿真热力学温度来看, 其总体的变化趋势相同.

3.4 手性对弛豫性能的影响

与具有单层原子厚度的石墨烯不同, 单层二硫化钼材料是由三层原子层通过层间共价键结合, 如图11所示, 其扶手椅 (armchair) 边界对应原子类型相同, 而锯齿型 (zigzag) 边界所对应原子不同, 一边均为钼原子, 另一边均为硫原子, 因此手性可能会对纳米带的弛豫性能存在影响. 然而, 以上所讨论的单层二硫化钼纳米带, 其长度方向均为扶手椅型边界, 下面我们对长度方向为锯齿型边界的单层二硫化钼纳米带进行弛豫仿真, 讨论手性对单层二硫化钼弛豫性能的影响. 其模型参数如表2所列, 其中模型4与模型1的参数完全相同, 只是将锯齿型边界方向视为纳米带长度方向, 在这里模型4只

做参考使用, 因此, 下文并没有对模型4再次进行分析.

表2 锯齿型单层二硫化钼纳米带的模型参数
Table 2. Structural parameters of zigzag monolayer MoS₂ nanoribbons.

模型编号	长度	宽度	长宽比	原子数
	$L/\text{\AA}$	$W/\text{\AA}$		
4	189.96	190.101	0.999	12705
5	189.96	36.558	5.196	2541
6	189.96	17.365	10.94	1270

图12和图13分别给出了模型5和模型6在高温条件下经过充分弛豫后的原子构型图. 可以看出, 与扶手椅型纳米带相同, 锯齿型的单层二硫化钼纳米带在高温条件下同样会出现明显的起伏现象, 并且高长宽比的纳米带模型6还呈现出较大的垂直于纳米带表面的弯曲状起伏现象. 图14给出了模型2、模型3、模型5和模型6的表面起伏高度随体系温度变化曲线. 可以看出, 无论是锯齿型还是扶手椅型单层二硫化钼纳米带, 其表面的起伏高度与体系温度及模型的长宽比均有明显的相关性. 一般来说体系温度越高, 模型表面的起伏高度也就越大; 模型长宽比越大, 起伏高度也就越大. 同时还注意到, 具有相近长宽比的模型2与模型5、模型3与模型6, 其表面起伏高度相差不大. 并且, 由于模型特征尺寸相差较小, 具有相近长宽比的模型2与模型5、模型3与模型6, 其起伏程度也几乎没有差别. 也就是说, 单层二硫化钼纳米带的表面起伏程度只与体系温度及纳米带长宽比有关. 体系温度越高, 模型的起伏程度也就越大; 相同的温度条件下, 模型长宽比越大, 单层二硫化钼纳米带的表面起伏高度及起伏程度也就越大.

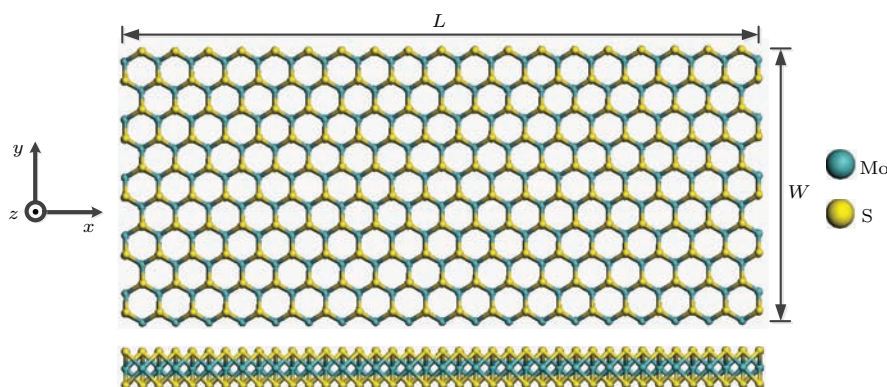


图11 (网刊彩色) 锯齿型单层二硫化钼纳米带结构示意图

Fig. 11. (color online) Structure diagram of zigzag monolayer MoS₂ nanoribbons.

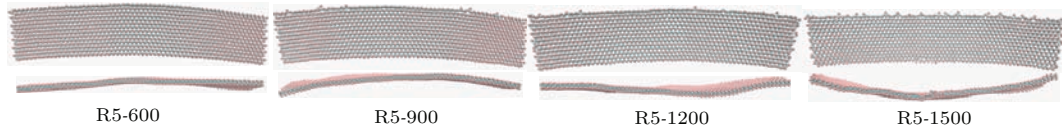


图 12 (网刊彩色) 高温条件下模型 5 充分弛豫后的原子构型

Fig. 12. (color online) Atomic configuration of fully-relaxed model 5 at high temperature.

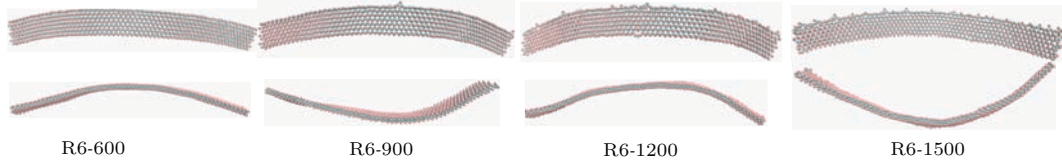


图 13 (网刊彩色) 高温条件下模型 6 充分弛豫后的原子构型

Fig. 13. (color online) Atomic configuration of full-relaxed model 6 at high temperature.

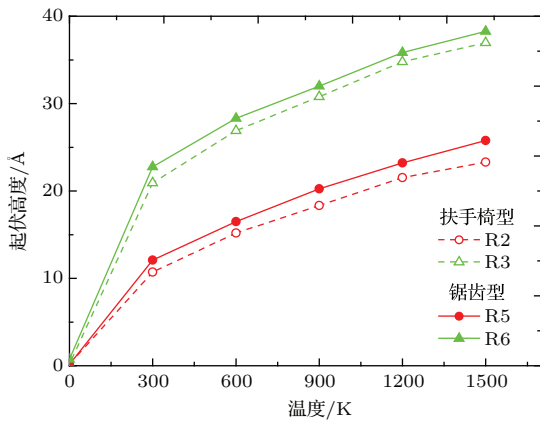


图 14 模型 2、模型 3、模型 5 和模型 6 的表面起伏高度随温度变化曲线

Fig. 14. Curves of fluctuation height versus temperature for model 2, model 3, model 5 and model 6.

对比图 6 和图 7 及图 12 和图 13 发现, 不同于扶手椅型纳米带, 锯齿型纳米带在出现表面起伏的同时也会沿宽度方向出现弯曲现象, 且弯曲方向总是沿着锯齿边界钼原子侧向边界硫原子侧弯曲. 图 15 (a) 给出了模型 2、模型 3、模型 5 和模型 6 的最大弯曲宽度随温度的变化曲线. 可以看出, 无论是扶手椅型, 还是锯齿型单层二硫化钼纳米带的弯曲宽度同样与体系温度及模型长宽比有明显的相关性. 一般来说, 体系温度越高, 纳米带的弯曲宽度也就越大; 模型长宽比越大, 弯曲宽度越大. 对于具有相近长宽比的模型 2 和模型 5, 以及模型 3 和模型 6 来说, 相同温度条件下, 锯齿型纳米带模型 5 和模型 6 的弯曲宽度显然远大于扶手椅型纳米带模型 2 和模型 3. 扶手椅型纳米带的弯曲宽度较小, 几乎可以忽略不计, 这也是在图 6 和图 7 中没有观察到模型有明显沿宽度方向弯曲的原因.

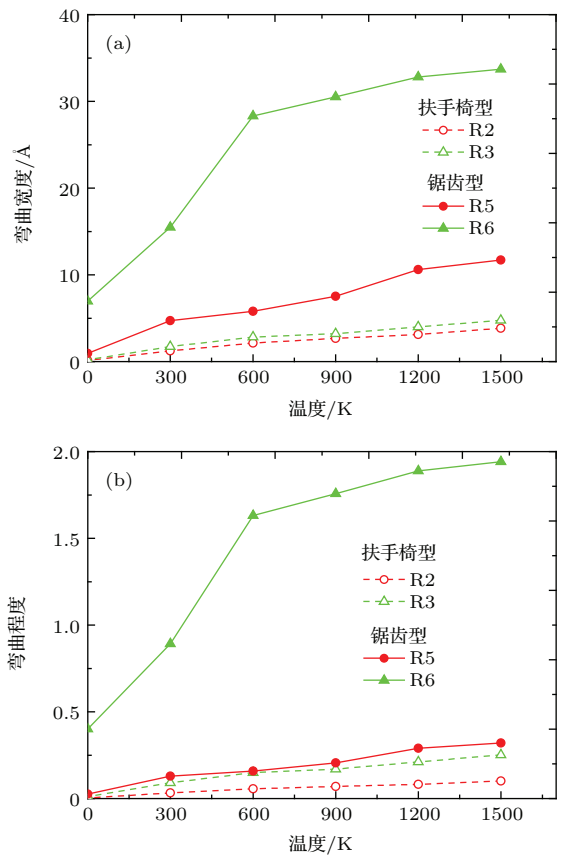


图 15 模型 2、模型 3、模型 5 和模型 6 的 (a) 弯曲宽度和 (b) 弯曲程度随温度变化曲线

Fig. 15. Curves of (a) bending width and (b) bending degree versus temperature for model 2, model 3, model 5 and model 6.

定义模型的弯曲程度为最大弯曲宽度与模型最小特征尺寸的比值, 则模型 2、模型 3、模型 5 和模型 6 的最大弯曲程度随温度的变化曲线如图 15 (b) 所示. 可以发现, 对于具有相近长宽比的模型 2 和模型 5, 以及模型 3 和模型 6 来说, 相同温度条件下,

锯齿型纳米带模型5和模型6的弯曲程度也大于扶手椅型纳米带模型2和模型3.同时还注意到,理想温度(0.01 K)条件下,锯齿型纳米带模型6的弯曲程度远大于扶手椅型纳米带模型3,这可能是由于锯齿型纳米带边界两侧原子结构不对称引起的.

无论是弯曲宽度还是弯曲程度,都会随着体系温度的增加而增加,但其增加速率却会降低.这是由于随着体系温度的增加,体系内原子运动越加剧烈,纳米带的弯曲程度会增加,但随着弯曲程度的加大,由于材料具有良好的伸缩性能,其增加速率会逐渐减小,直至达到最大弯曲宽度.因此,在相同的温度条件下,随着模型长宽比的减小,单层二硫化钼纳米带的起伏程度在减小,同时其弯曲程度也在减小,这就是模型1中未观察到弯曲现象的原因.

4 结 论

针对不同手性和不同长宽比的单层二硫化钼纳米带,采用REBO势函数,在不同的热力学温度条件下对其弛豫性能进行了分子动力学仿真,并研究了手性对其弛豫性能的影响.根据仿真结果可以得到如下结论.

1) 理想温度条件下,体系内原子动能几乎趋近于零,振动幅度较小,单层二硫化钼纳米带并不会出现起伏现象.

2) 室温及高温条件下,单层二硫化钼纳米带均会出现起伏现象,且起伏程度也会随着温度的升高以及模型长宽比的增加而变大;同时,当体系温度过高时,模型长宽比较大的纳米带会出现较大的垂直于纳米带表面的弯曲状起伏现象.仿真结果显示,模型的熔点在1500 K左右,这也与已知的二硫化钼物理性质相符合.

3) 锯齿型纳米带不仅会出现表面起伏现象,同时还会出现沿着宽度方向的弯曲现象,并且随着模型长宽比的增大,纳米带的弯曲程度也会变大.然而,体系温度越高,纳米带的弯曲程度越大,但其增长速率却越小,直至达到纳米带最大弯曲程度.

以上所有的仿真实验均是在理想条件下进行的,但是在实际实验时,由于技术条件的限制,纳米或微米量级的单层二硫化钼不可能单独存在,必须附着在某种衬底上^[4,5,9]才能用于实验研究.Quereda等^[35]发现当单层二硫化钼附着在六方氮

化硼衬底上时,由于相互作用产生的挠度变形,会使其横向摩擦力变大,约为二硫化钼晶体的二倍.因此,对不同衬底上单层二硫化钼弛豫性能的研究将是下一步研究的重点.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S A, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Wang W D, Hao Y, Ji X, Yi C L, Niu X Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 200207 (in Chinese) [王卫东, 郝跃, 纪翔, 易成龙, 牛翔宇 2012 物理学报 **61** 200207]
- [3] Liu K, Yan Q, Chen M, Fan W, Sun Y, Suh J, Ji J 2014 *Nano Lett.* **14** 5097
- [4] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, Bergin S D, King P J, Khan U, Shvets I V 2011 *Science* **331** 568
- [5] Gong Y, Lin Z, Ye G, Shi G, Feng S, Lei Y, Lin Z 2015 *ACS Nano* **9** 11658
- [6] Yuan M W 2013 *Semicond. Technol.* **38** 212 (in Chinese) [袁明文 2013 半导体技术 **38** 212]
- [7] Lei T M, Wu S B, Zhang Y M, Liu J J, Guo H, Zhang Z Y 2013 *Rare Metal Mat. Eng.* **42** 2477 (in Chinese) [雷天民, 吴胜宝, 张玉明, 刘佳佳, 郭辉, 张志勇 2013 稀有金属材料与工程 **42** 2477]
- [8] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 064307
- [9] Tai G, Zeng T, Yu J, Zhou J, You Y, Wang X, Guo W 2016 *Nanoscale* **8** 2234
- [10] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 6805
- [11] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, Homyonfer M, Cohen S R, Tenne R 1997 *Nature* **387** 791
- [12] Chen J, Kuriyama N, Yuan H, Takeshita H T, Sakai T 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 11813
- [13] Dominko R, Arčon D, Mrzel A, Zorko A, Cevc P, Venturini P, Mihailovic D 2002 *Adv. Mater.* **14** 1531
- [14] Bao W, Borys N J, Ko C, Suh J, Fan W, Thron A, Ashby P D 2015 *Nat. Commun.* **6** 7993
- [15] Velusamy D B, Kim R H, Cha S, Huh J, Khazaeinezhad R, Kassani S H, Lee J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8063
- [16] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [17] Liu X, Zhang G., Pei Q X, Zhang Y W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 133113
- [18] Wu M S, Xu B, Liu G, OuYang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
- [19] Liu J, Liang P, Shu H B, Shen T, Xing S, Wu Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波, 沈涛, 邢淞, 吴琼 2014 物理学报 **63** 117101]
- [20] Mermin N D 1968 *Phys. Rev.* **176** 250
- [21] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [22] Nelson D R, Peliti L 1987 *J. Phys.* **48** 1085
- [23] Le Doussal P, Radzihovsky L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1209
- [24] Wang W, Yi C, Ji X, Niu X 2012 *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **4** 1188

- [25] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S 2007 *Nature* **446** 60
- [26] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Nano Lett.* **7** 1643
- [27] Chen Q, Cao H H, Hang H B 2004 *J. Tianjin Univ. Technol.* **20** 101 (in Chinese) [陈强, 曹红红, 黄海波 2004 天津理工学院学报 **20** 101]
- [28] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245110
- [29] Liang T, Phillpot S R, Sinnott S B 2012 *Phys. Rev. B* **85** 199903
- [30] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Mater.* **14** 783
- [31] Stewart J A, Spearot D E 2013 *Model Simul. Mater. Sci.* **21** 045003
- [32] Dang K Q, Simpson J P, Spearot D E 2014 *Scr. Mater.* **76** 41
- [33] Li A H 2010 *J. Hunan Univ. Sci. Eng.* **4** 38 (in Chinese) [李爱华 2010 湖南科技学院学报 **4** 38]
- [34] Zhang Y 2014 *M. S. Thesis* (Changsha: Hunan Normal University) (in Chinese) [张勇 2014 硕士学位论文 (长沙: 湖南师范大学)]
- [35] Quereda J, Castellanos-Gomez A, Agraït N, Rubio-Bollinger G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 053111

Molecular dynamics study on relaxation properties of monolayer MoS₂ nanoribbons*

Wang Wei-Dong^{1)2)†} Li Long-Long¹⁾ Yang Chen-Guang¹⁾ Li Ming-Lin^{3)‡}

1) (School of Mechano-Electronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (Department of Mechanical and Biomedical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

3) (Fuzhou University, School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou 350116, China)

(Received 27 April 2016; revised manuscript received 5 June 2016)

Abstract

In order to study the essential structural characteristics of monolayer MoS₂ nanoribbons in natural state, and also the effects of the aspect ratio and the ambient temperature on the relaxation properties of the nanoribbons, the relaxation properties of monolayer MoS₂ nanoribbons with different aspect ratios are simulated by molecular dynamics (MD) method based on REBO potential functions at different thermodynamic temperatures from 0.01 K to 1500 K. The energy curves and surface morphologies of monolayer MoS₂ nanoribbon are obtained, and the dynamic equilibrium process of the monolayer MoS₂ nanoribbons is also discussed in all the simulation process. The simulation results show that the monolayer MoS₂ nanoribbons do not generate a fluctuation at the ideal temperature (0.01 K) for the reason that the kinetic energy of the monolayer MoS₂ nanoribbons is almost zero and the vibration amplitude is small. However, a certain degree of fluctuations occurs at the edges and inside of the monolayer MoS₂ nanoribbons at the room temperature or high temperature. The fluctuation height and the fluctuation degree also increase with increasing the ambient temperature and the aspect ratio of the MoS₂ nanoribbon, even a high aspect ratio monolayer MoS₂ nanoribbon exhibits a surface curved fluctuation, which is perpendicular to the surface of the MoS₂ nanoribbons under high temperature condition. Finally, the influences of chirality on relaxation property under different temperature conditions are studied in this paper further, the results show that unlike the armchair structure, the zigzag monolayer MoS₂ nanoribbons not only present a surface fluctuation, but also exhibit an obvious bending phenomenon along the width direction simultaneously. Like the armchair nanoribbons, the surface fluctuation height and the surface fluctuation degree of the zigzag nanoribbons also increase with increasing both the ambient temperature and the aspect ratio of the MoS₂ nanoribbons. It is also observed that the armchair and zigzag monolayer MoS₂ nanoribbons with a similar aspect ratio have a similar surface fluctuation degree at the same ambient temperature. Unlike the armchair nanoribbons, the bending phenomenon along the width direction of the zigzag nanoribbons is more significant, and the bending width and the bending degree increase with increasing the ambient temperature and the aspect ratio of the MoS₂ nanoribbons. Although the bending degree of the zigzag nanoribbons becomes larger with the increase of temperature, the increasing rate of the bending degree will become smaller and smaller until the bending degree reaches a maximum value.

Keywords: monolayer MoS₂, relaxation property, chirality, molecular dynamics simulation

PACS: 02.70.Ns, 05.10.-a, 61.48.-c, 67.25.du

DOI: 10.7498/aps.65.160201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51205302, 50903017).

† Corresponding author. E-mail: wangwd@mail.xidian.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liminglin@fzu.edu.cn