

剪切形变下磷烯的力学和热学性能*

李婷[†] 毕晓月 孔婧文

(辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(2023年1月16日收到; 2023年3月22日收到修改稿)

磷烯是一种新型的二维半导体材料, 近年来得到了研究者的广泛关注. 通过分子动力学模拟对磷烯在剪切形变下的力学和热学性能进行了系统探究. 磷烯的剪切力学呈现出各向同性的特点, 沿扶手椅与锯齿方向的剪切模量均约为 22 GPa. 磷烯的断裂强度和极限应变对温度十分敏感, 高温会显著削弱磷烯抗剪切变形的能力. 无应变时磷烯沿锯齿与扶手椅方向热导率的各向异性比为 2.83. 当对磷烯施加剪切应变时, 磷烯沿扶手椅方向的热导率随着剪切应变的增大而减小, 但是剪切应变对磷烯锯齿方向热导率的影响则相对较弱. 通过对磷烯的声子态密度分析发现, 剪切形变主要对其柔性声子模式的振动特性具有显著影响, 使高频声子发生了红移. 同时, 剪切形变的存在会严重改变晶格的非简谐振动, 继而在不同程度上对磷烯声子间的散射产生重要的影响. 磷烯声子态密度的改变以及声子散射通道的变化共同决定了其在剪切形变下的导热特性.

关键词: 磷烯, 剪切形变, 热导率, 分子动力学**PACS:** 62.23.Kn, 62.25.-g, 44.10.+i, 65.80.-g**DOI:** 10.7498/aps.72.20230084

1 引言

2004年, 石墨烯的成功剥离开启了二维材料的研究热潮^[1-3]. 近年来, 六方氮化硼^[4]、过渡金属硫化物^[5]、硅烯^[6]、锗烯^[6]和磷烯^[7,8]等一系列二维材料也相继被制备出来. 这些只有一个或几个原子层厚度的二维材料具有众多其块体材料所不具备的优异性能, 其在新型纳米电子器件、光电子器件、热电转换以及储能等领域具有重要的应用前景^[9-13]. 磷烯是由磷原子 sp^3 杂化构成的具有褶皱状蜂窝结构的二维材料, 2014年实验人员通过“透明胶带法”首次从黑磷块体材料中获得^[14]. 研究表明, 磷烯是具有直接带隙的半导体材料, 其带隙大小可以通过层数进行调节(单层约 2.0 eV, 块体约 0.3 eV)^[15]. 室温下, 磷烯的载流子迁移率与电流开关比分别高达 $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 与 10^5 量级^[16]. 磷烯还具备优

良的热电性能(热电优值 (ZT 值) 为 1—2.5)^[17]. 另外, 磷烯的电^[18]、光^[19]、力^[20-23]和热^[24,25]性质在平面 2 个相互垂直的手性方向上均具有显著的各向异性. 磷烯因其众多出色的性能得到了研究者的广泛关注, 并被认为可弥补石墨烯和二硫化钼性能上的不足, 是一种极具竞争力的新型二维材料^[7,8].

在力学性能研究方面, Jiang 和 Park^[20]采用第一性原理计算得到拉伸形变下磷烯在扶手椅与锯齿方向的杨氏模量分别为 41.3 GPa 与 106.4 GPa, 极限应变分别为 0.48 与 0.11. Sha 等^[21]采用分子动力学计算了不同温度下磷烯的拉伸性能, 室温下, 磷烯在扶手椅与锯齿方向的杨氏模量分别为 20.9 GPa 与 90.5 GPa, 断裂强度分别为 2.52 GPa 与 4.45 GPa, 极限应变分别为 0.127 与 0.058, 并且当温度从 0 K 升至 450 K 时, 磷烯的断裂强度与极限应变均降低了约 65%. 另外, Sha 等^[22]还计算了含空位缺陷磷烯的拉伸性能, 结果表明, 在室温

* 辽宁省科技厅博士启动基金(批准号: 2021-BS-200)、大连市科技创新基金(批准号: 2022JJ12GX023)和辽宁师范大学 2022 年高端科研成果培育资助计划(批准号: 22GDL002)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: tingli430@lnnu.edu.cn

下 2% 的缺陷浓度可以使磷烯的断裂强度降低约 40%. Li 和 Yang^[23] 采用分子动力学计算了磷烯在预拉伸/压缩应变下的力学特性, 结果表明, 压缩(拉伸)预应变可以增强(减弱)磷烯的力学性能, 并且扶手椅方向的预应变对磷烯力学性能的增强效果要比锯齿方向更为显著.

在热学性能研究方面, 基于第一性原理计算, Qin 等^[26] 通过解声子玻尔兹曼传输方程得到室温下磷烯沿锯齿和扶手椅方向的本征热导率分别为 $30.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $13.65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 采用非平衡分子动力学方法, Hong 等^[27] 预测了尺寸无限大时磷烯的室温热导率, 其在锯齿与扶手椅方向上的值分别为 $110.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 与 $63.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 另外, 应变对磷烯热运输的调控也与其晶格取向密切相关. 当在锯齿方向施加拉伸应变时, 锯齿(扶手椅)方向的热导随应变的增大而增加(减小); 当在扶手椅方向施加拉伸应变时, 锯齿和扶手椅方向的热导均随着应变的增大而减小^[28]. 采用分子动力学方法 Zhang 等得到室温下磷烯沿锯齿和扶手椅方向的热导率分别为 $42.553 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $9.891 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 2 个手性方向上磷烯的热导率均随着压缩应变的增大而降低^[29]; 对于拉伸应变, 扶手椅方向的热导率随着应变的增大而增加, 但是锯齿方向的热导率却随应变的增大呈现先增大后降低的趋势^[29,30].

目前, 有关拉伸形变下磷烯的力学和热学性能研究已有诸多报道, 但是磷烯在其他载荷形变模式下的相关研究仍然十分有限^[31–35]. 本文采用分子动力学模拟方法, 对磷烯的剪切力学性能以及磷烯热运输的剪切应变调控进行了系统性探究, 该研究可以进一步拓宽对磷烯力、热性质的理解, 为基于磷烯的二维材料新器件的基础研究和技术应用提供重要的科学依据.

2 模型与方法

磷烯的原子结构如图 1 所示, 其中 (a) 为侧视图, (b) 为俯视图. x 方向设为扶手椅方向, y 为锯齿方向. 磷烯元胞沿 x 和 y 方向上的晶格常数分别为 4.57 \AA 和 3.34 \AA ^[36]. 在磷烯的剪切力学研究中, 所采用的模型尺寸为 $5 \text{ nm}\times 5 \text{ nm}$. 在计算热学特性时, 模型宽度为 10 nm , 长度为 $40\text{--}100 \text{ nm}$. 本文计算中磷烯的厚度取 5.24 \AA ^[21,27].

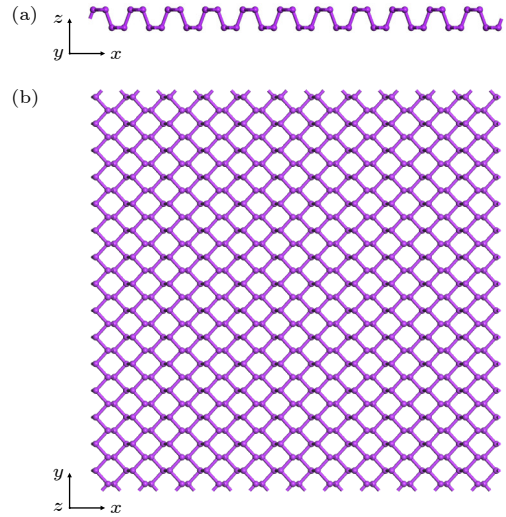


图 1 磷烯的原子结构 (a) 侧视图; (b) 俯视图

Fig. 1. Atomic configuration of phosphorene: (a) Side view; (b) top view.

本文的分子动力学计算通过 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 软件包^[37] 来完成. 势函数采用 Jiang^[38] 提供的参数化 Stillinger-Weber 势来描述磷原子间的相互作用. 磷烯在 3 个方向上均采用周期性边界条件, 其中在 z 方向设置足够大的真空层以消除镜像原子的相互影响. 本文计算采用的时间步长为 0.4 fs , 在每一次计算前均采用共轭梯度算法对初始模型进行能量最小化处理.

在剪切形变计算过程中, 首先将模拟体系分别置于等温等压系综 (NPT) 与正则系综 (NVT) 下进行充分的弛豫, 弛豫时间均为 200 ps ; 然后在正则系综下以 0.0001 ps^{-1} 的应变速率分别在 x 和 y 方向上使磷烯产生剪切形变直到发生断裂, 期间每隔 1000 个时间步长对磷烯的剪切应力与剪切应变进行统计. 在原子尺度下, 根据位力定理 (Virial theorem) 计算原子应力^[34,39]. 剪切应变的大小通过计算磷烯在 x 或 y 方向上的横向位移与垂直方向上的初始长度之比得到^[40]. 本文通过拟合应力-应变关系曲线小应变区域 (应变 ≤ 0.01) 的斜率得到磷烯的剪切模量.

磷烯热导率的计算采用了非平衡分子动力学方法^[29,40]. 首先将模拟体系分别置于正则系综与微正则系综 (NVE) 下进行充分的弛豫, 弛豫时间分别为 320 ps 与 80 ps , 温度设定为 300 K . 接着在微正则系综下通过原子速度交换在体系内部建立温差, 具体操作是: 将模拟体系在热流方向上等分为偶数层 N , 将第 1 层和第 N 层定义为冷浴, 将

第 $N/2 + 1$ 层定义为热浴, 每隔 0.1 ps 将热浴和冷浴中的原子速度进行排序, 然后将热浴中速度最小的原子与冷浴中速度最大的原子进行速度交换, 这样使热浴温度升高, 冷浴温度降低, 经过 400 ps 的能量交换后体系达到非平衡状态, 形成稳定的温度梯度, 通过统计热浴和冷浴的能量随时间的变化得到热流的大小, 热导率的计算公式为

$$\kappa = \frac{J}{2A\nabla T}, \quad (1)$$

其中, κ 为热导率, J 为热流, A 为热流流过的面积, ∇T 为温度梯度.

3 结果与讨论

3.1 磷烯的剪切力学特性

为了验证磷烯力学特性计算的可靠性, 本文首先计算了磷烯的拉伸性能, 计算流程与剪切形变类似, 通过一恒定的应变率使磷烯不断被拉伸直至断裂. 本文计算得到磷烯在扶手椅与锯齿方向上的拉伸模量分别为 20.6 GPa 与 95.6 GPa, 表明了磷烯拉伸性能显著的各向异性, 本文计算结果与前人的结果十分接近^[21,33]. 磷烯在不同温度下的剪切应

力-应变关系曲线如图 2 所示, 可以看出, 磷烯的剪切形变仍然是一个脆性断裂过程. 通过应力-应变的关系可以提取出剪切模量、断裂强度以及极限应变这些关键力学性能参数. 其中, 剪切应力的峰值即为磷烯的断裂强度, 其所对应的剪切应变即为磷烯发生断裂时的临界应变值. 本文计算得到温度为 300 K 时磷烯在扶手椅与锯齿方向上的剪切模量分别为 22.20 GPa 与 22.34 GPa, 断裂强度分别为 2.45 GPa 与 2.08 GPa, 极限应变分别为 0.119 与 0.126. 可以看出, 磷烯的剪切力学特性呈现出几乎各向同性的特点, 这与磷烯各向异性的拉伸性能非常不同. 表 1 列出了本文计算结果与已有磷烯剪切力学文献报道的比较, 这也验证了磷烯剪切力学各向同性的特征. 文献表明, 石墨烯的剪切模量约为 290 GPa, 断裂强度约为 53 GPa, 极限应变为 0.27—0.3^[39,40]. 因此, 与拉伸性能类似, 磷烯的剪切性能也远低于石墨烯的剪切性能.

由图 2 可知, 虽然磷烯的剪切模量对温度并不敏感, 但是温度对磷烯的断裂强度和极限应变具有重要的影响. 图 3 给出了磷烯的断裂强度与极限应变随温度的变化, 当温度从 1 K 升至 400 K 时, 磷烯在扶手椅和锯齿方向上的断裂强度分别降低了

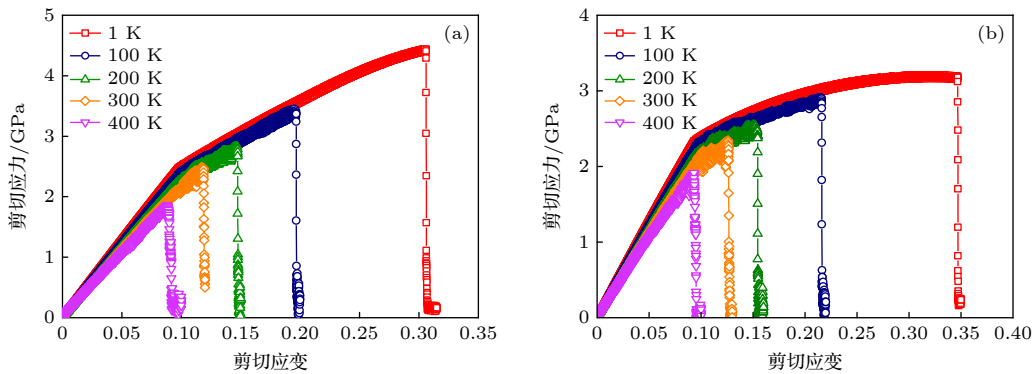


图 2 不同温度下磷烯的剪切应力-应变曲线 (a) 扶手椅方向; (b) 锯齿方向

Fig. 2. Stress-strain curves of phosphorene at different temperatures for shear deformation: (a) Armchair direction; (b) zigzag direction.

表 1 磷烯的剪切力学性能

Table 1. Mechanical properties of phosphorene under shear loading.

文献	剪切模量/GPa	断裂强度/GPa	极限应变	计算方法
Wei和Peng ^[31]	41	—	—	第一性原理
Yang等 ^[32]	22.1 ^a , 19.8 ^z	1.7 ^a , 1.4 ^z	0.14 ^a , 0.14 ^z	分子动力学
Gamil等 ^[33]	22.4 ^a	1.6 ^a	0.138 ^a	分子动力学
Hatam-Lee等 ^[34]	33.9 ^a , 32.5 ^z	2.5 ^a , 2.3 ^z	0.127 ^a , 0.118 ^z	分子动力学
本文	22.20 ^a , 22.34 ^z	2.45 ^a , 2.08 ^z	0.119 ^a , 0.126 ^z	分子动力学

注: 上标a代表扶手椅方向的结果, 上标z代表锯齿方向的结果.

60.38% 和 51.54%，极限应变分别降低了 70.66% 和 72.62%。研究表明，拉伸形变下磷烯在锯齿方向的断裂强度较扶手椅方向对温度更加敏感^[21]，本文研究结果表明，剪切形变下磷烯在扶手椅方向的断裂强度则对温度更为敏感。这种由温度诱导的材料软化，一方面是由于随着温度的升高体系中的磷原子会获得更多的能量来克服能量势垒，高温下原子剧烈的热波动使磷烯的硬度降低，P—P 化学键更容易达到临界键长而发生断裂，从而削弱了磷烯抗剪切形变的能力^[21,23]。另一方面，这与磷原子间的相互作用采用了短程 Stillinger-Weber 势来描述有关^[32]，在二硫化钼的纳米压痕模拟研究中也观察到了最大载荷应力与最大载荷应变随温度升高而降低的趋势^[41]。

3.2 剪切形变下磷烯的导热特性

本文首先计算了无应变时不同长度的磷烯纳

米带在室温下的热导率。磷烯热导率随长度的变化如图 4(a) 所示，可以看出，由于边界散射的影响磷烯的热导率具有明显的尺寸效应，并且热导率随着长度的增加而增大，这是纳米尺度热传导的一个特征^[42]。本文计算得到长度为 20—100 nm 的磷烯纳米带沿扶手椅与锯齿方向的热导率分别为 2.43—9.60 W·m⁻¹·K⁻¹ 与 5.33—21.97 W·m⁻¹·K⁻¹。根据声子输运的动力学理论，热导率的倒数与长度 L 的倒数具有如下关系^[43]：

$$\frac{1}{\kappa(L)} = \frac{1}{\kappa(L = \infty)} \left(1 + \frac{\lambda}{L}\right), \quad (2)$$

其中， λ 为声子平均自由程。磷烯热导率的倒数与长度的倒数之间的关系如图 4(b) 所示，根据 (2) 式可以拟合得到长度无限大时磷烯的热导率值，其结果分别为 18.57 W·m⁻¹·K⁻¹ (扶手椅方向) 与 52.52 W·m⁻¹·K⁻¹ (锯齿方向)，磷烯沿锯齿方向的热导率为扶手椅方向热导率的 2.83 倍。目前，由于研

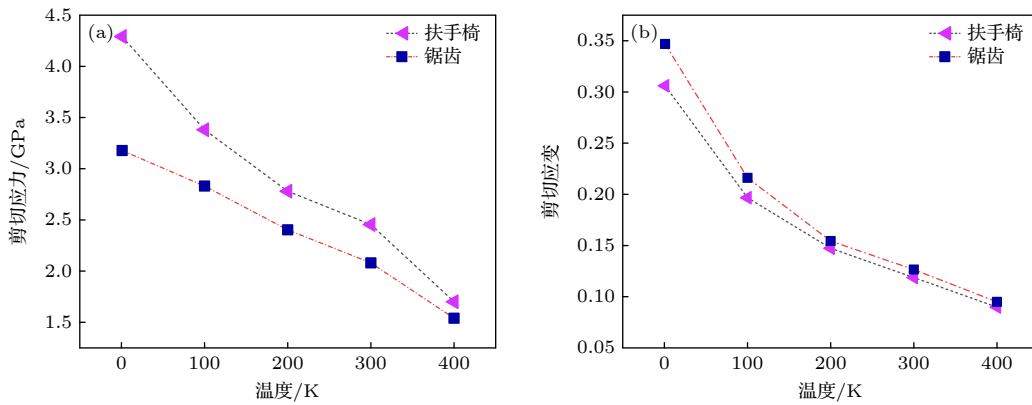


图 3 不同温度下磷烯的剪切性能 (a) 断裂强度随温度的变化; (b) 极限应变随温度的变化

Fig. 3. Shear properties of phosphorene at different temperatures: (a) Fracture strength versus temperature; (b) ultimate strain versus temperature.

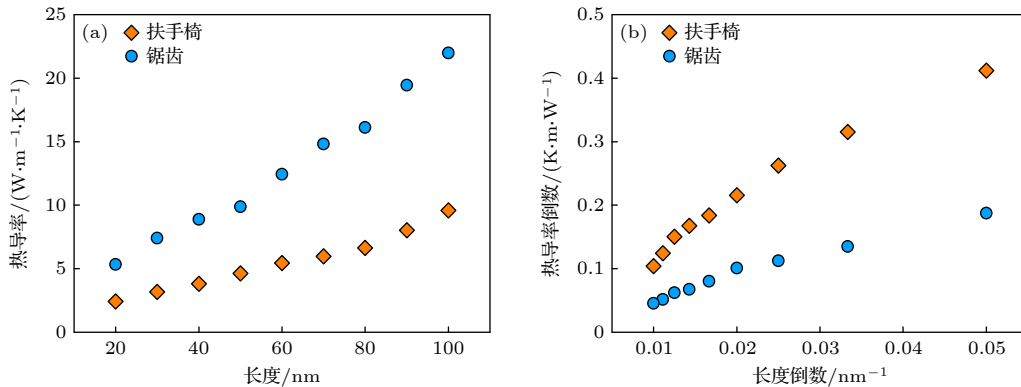


图 4 磷烯沿扶手椅和锯齿方向上的热导率 (a) 热导率随长度的变化; (b) 热导率倒数与长度倒数之间的关系

Fig. 4. Thermal conductivities of phosphorene in the armchair or zigzag directions: (a) Thermal conductivities versus length; (b) inverse of thermal conductivities as a function of inverse of length.

究方法和计算参数的差异等原因, 文献报道的磷烯热导率存在一定的分散性 [24,25,43], 本文结果与 Smith 等 [44] 采用第一性原理计算的结果较为接近, Smith 等 [44] 得到室温下磷烯沿扶手椅和锯齿方向的热导率分别为 $22.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 与 $63.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 热导率的各向异性比为 2.9.

接着本文探究了剪切应变对磷烯热导率的影响, 计算模型选取了热流方向长度为 40 nm 的磷烯纳米带, 总共包含 10560 个磷原子. 磷烯沿扶手椅方向的热导率随剪切应变的关系如图 5(a) 所示. 可以看出, 不论是扶手椅方向的剪切应变还是锯齿方向上的剪切应变, 对磷烯扶手椅方向热导率的影响效果总体上差异不大, 热导率均随着剪切应变的增大呈递减的趋势, 剪切应变为 0.07 时扶手椅或者锯齿方向的剪切应变会使磷烯扶手椅方向的热导率分别下降 24.8% 和 20.8%. 但是磷烯沿锯齿方向的热导率随剪切应变的变化却是非单调的, 如图 5(b) 所示, 随着扶手椅方向剪切应变的增加磷烯锯齿方向的热导率先减小后增大再减小, 热导率的最大值与最小值分别对应 0.07 和 0.01 时的剪切应变. 随着锯齿方向剪切应变的增加磷烯沿锯齿方向的热导率则在 $8.58 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 附近波动, 该值较无应变时的热导率降低了 3.49%. 可以看出, 对于锯齿方向的磷烯纳米带, 当应变较小时, 在锯齿方向产生剪切形变时磷烯的热导率整体上高于在扶手椅方向产生剪切形变的热导率; 但是当应变超过 0.03 时, 则反之. 总体上, 剪切形变对磷烯扶手椅方向热导率的影响更为显著. 这一点与磷烯的拉伸形变有些类似, 研究表明, 磷烯扶手椅方向的热导率比锯齿方向的热导率对拉伸应变的变化更为敏感, 磷烯沿扶手椅方向的热导率随拉伸应变的增

加是单调增大的, 但是磷烯沿锯齿方向上的热导率则随拉伸应变的增加非单调地变化, 且该变化并不明显 [29]. 本文通过对磷烯纳米带在剪切形变下的微观原子形貌分析发现, 扶手椅方向的磷烯纳米带在产生波纹状褶皱的同时纳米带本身具有非常大的原子起伏, 这是因为磷烯纳米带在扶手椅方向更具有柔性 [23] 并且由温度诱导的材料软化也更为显著. 磷烯扶手椅纳米带在面外方向的这种起伏与被压缩状态下的屈曲形变有些类似, 会在磷烯固有的声子-声子散射基础上引入额外的声子散射通道, 从而使磷烯的热导率降低 [29]. 不同于本文计算结果, Mahnama 等 [35] 采用非平衡分子动力学研究了磷烯纳米带的热导率与剪切应变之间的关系, 其发现磷烯纳米带的热导率对剪切应变并不敏感, 当应变从 0.01 增大到 0.08 时, 磷烯纳米带沿两个手性方向上的热导率均随应变的增大无明显的变化. Mahnama 等 [35] 认为, 一方面磷烯纳米带因剪切形变而产生的褶皱会使其硬度增大, 从而导致光学支声子频率的增大, 使热导率升高; 另一方面, 褶皱的存在会使磷烯纳米带声子间的散射增强, 从而使热导率降低. 正是在这 2 种因素的共同作用下相互抵消了磷烯纳米带的热导率随剪切应变的变化. Zhang 等 [40] 采用非平衡分子动力学研究了石墨烯纳米带的热导率与剪切应变之间的关系, 发现相较于拉伸应变和压缩应变对石墨烯热导率显著的影响, 剪切应变对石墨烯纳米带热导率的影响较小, 并且热导率与剪切应变之间呈现非单调的依赖关系, 在发生断裂前石墨烯的热导率会降低 12%—16%, Zhang 等 [40] 将热导率的降低归因于剪切形变下石墨烯面内声子 G 峰的红移所导致的声子群速度的减小.

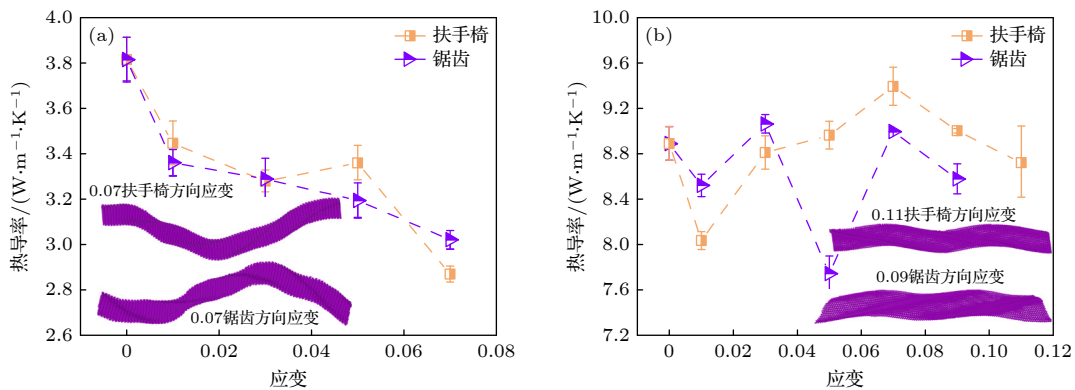


图 5 (a) 磷烯沿扶手椅方向的热导率与剪切应变的关系; (b) 磷烯沿锯齿方向的热导率与剪切应变的关系
Fig. 5. Thermal conductivities of phosphorene in the (a) armchair and (b) zigzag directions under shear strain.

为了进一步明晰剪切形变下磷烯导热特性的物理机制, 本文通过对速度自相关函数做快速傅里叶变换得到磷烯在不同剪切应变下的声子态密度. 如图 6 所示, 磷烯的面内 (in-plane) 声子与面外 (out-of-plane) 声子的振动模式是各向同性的, 这主要是由于磷烯在面外方向具有褶皱状的原子构型. 对于平坦的石墨烯或者六方氮化硼结构, 由于原子的对称效应其声子态密度具有各向异性的特点, 面内声子与面外声子的解耦极大地降低了材料内部的声子间散射, 因此具有非常高的导热效率^[36]. 从图 6 可以看出, 磷烯的面内声子模式随剪切应变的变化较小, 扶手椅或者锯齿方向的剪切应变均会使面内声子模式的高频声子 (约 13 THz) 发生轻微的红移. 但是磷烯的面外声子即柔性声子模式受剪切应变的影响较为明显. 扶手椅方向的剪切应变会使磷烯的高频声子 (约 13 THz) 发生红移, 使低频声子 (约 4 THz) 发生蓝移, 同时声子特征峰的强度会被削弱. 值得注意的是, 虽然锯齿方向的剪切应变也会使磷烯的高频声子产生红移, 同时使低频声子产生蓝移, 但是当应变继续增大时, 高频声子特征峰对应的频率会向更高频率移动, 而低频声

子特征峰对应的频率则会向低频移动. 因此在总体上, 扶手椅方向的剪切应变对磷烯的柔性声子模式特别是高频声子振动特性的影响更加明显. 磷烯在剪切应变作用下声子振动模式的改变与在拉伸应变作用下声子振动模式的变化非常不同, Zhang 等^[29]发现锯齿方向的拉伸应变会使磷烯的面内声子与柔性声子均发生红移, 而扶手椅方向的拉伸应变则会使磷烯的面内声子与柔性声子均发生蓝移. 磷烯在剪切与拉伸应变作用下声子振动模式的差异是导致其热导率随应变变化差异的重要原因之一. 在剪切形变下, 磷烯的柔性声子模式特别是高频声子对热传输起主导作用. 当高频声子发生红移, 也就是当其特征峰对应的频率向低频移动时, 会导致声子群速度的减小, 从而使热导率降低; 当其高频声子发生蓝移, 则会使磷烯的声子群速度增大, 从而使热导率升高. 相较无应变时, 0.01 的剪切应变使磷烯的高频声子产生了明显的红移, 因此磷烯纳米带的热导率均在 0.01 的剪切应变下降低. 而当剪切应变继续增大时, 声子的频移情况则相对缓慢. 同时, 机械形变会严重改变晶格的非简谐振动, 继而影响磷烯声子间的散射. 本文认为, 对于扶手椅

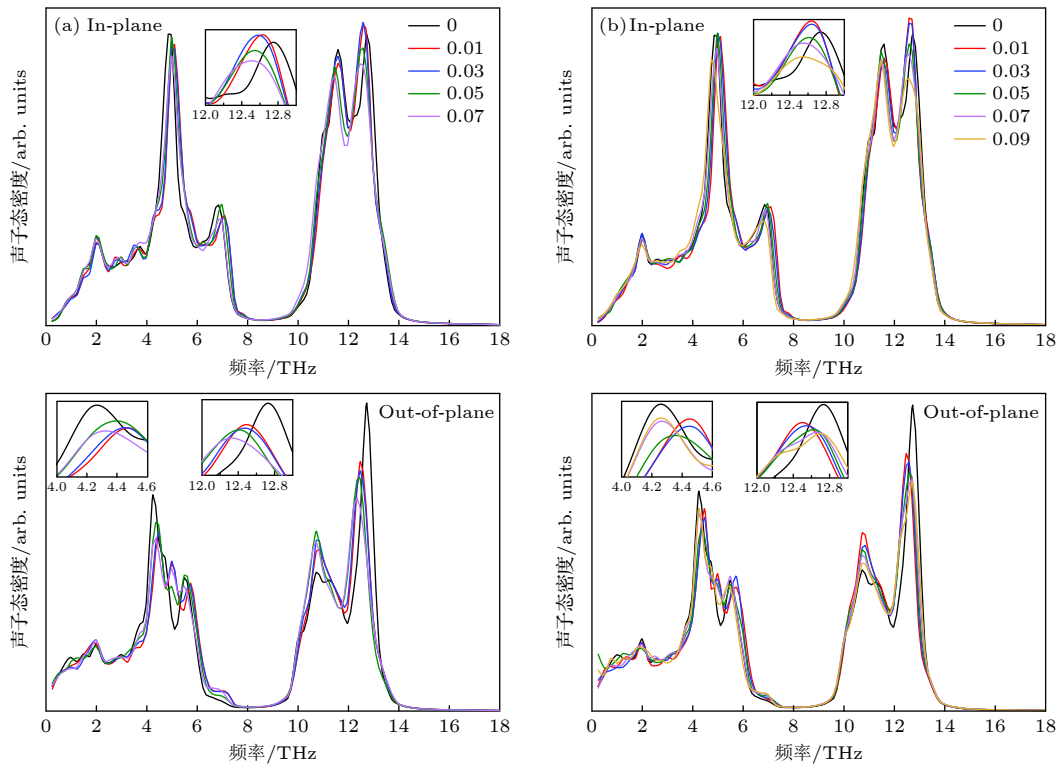


图 6 剪切形变下磷烯的面内 (上图) 与面外 (下图) 声子态密度 (a) 扶手椅方向; (b) 锯齿方向

Fig. 6. In-plane (upper panel) and out-of-plane (lower panel) phonon density of states of phosphorene under shear deformation: (a) Armchair direction; (b) zigzag direction.

方向的磷烯纳米带, 如前所述, 其在面外方向显著的原子起伏以及波纹状褶皱是导致其热导率随剪切应变增大而单调下降的主要原因. 对于锯齿方向的磷烯纳米带, 当应变继续增大但仍在较小的应变范围时, 由于磷烯中的原子并不在一个平面上, 因此小的剪切形变在某种程度上会使磷烯的晶格结构趋于平坦, 这种屈曲结构的平坦化类似于拉伸应变对硅烯热导率的影响^[45], 可以对磷烯的面内声子与柔性声子之间的散射起到抑制作用, 从而增大磷烯的热导率. 因此锯齿方向磷烯纳米带的热导率会有随剪切应变的增加而增大的迹象, 特别是对于扶手椅方向的剪切应变. 研究表明, 只有当剪切应变达到一定大小时才能在磷烯纳米带中观察到具有一定幅值的波纹状褶皱, 并且褶皱的幅值会随着剪切应变的增加而增大. 值得注意的是, 锯齿方向的剪切应变更容易使磷烯纳米带出现褶皱并且所产生的褶皱幅值约为扶手椅方向剪切应变的 2 倍^[35]. 因此对于锯齿方向的磷烯纳米带, 当应变超过 0.03 时, 在锯齿方向产生剪切形变的磷烯热导率整体上要低于在扶手椅方向产生剪切形变的磷烯热导率. 当应变继续增大 (超过 0.07) 时, 锯齿方向的磷烯纳米带热导率则会因褶皱幅值增大所导致的强烈的声子间散射而降低. 综上, 本文认为, 在剪切形变下磷烯声子态密度的改变特别是柔性模式高频声子振动特性的变化以及由机械形变导致的声子散射通道的变化共同决定了磷烯在不同剪切形变条件下的导热特性.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法对剪切形变下磷烯的力学和热学性能进行了系统地探究. 与磷烯拉伸力学特性具有显著的各向异性不同, 磷烯的剪切力学特性具有各向同性的特点. 室温下, 磷烯在扶手椅与锯齿方向的剪切模量分别为 22.20 GPa 与 22.34 GPa, 断裂强度分别为 2.45 GPa 与 2.08 GPa, 极限应变分别为 0.119 与 0.126. 磷烯的剪切力学性能远低于石墨烯的剪切力学性能, 并且断裂强度与极限应变对温度十分敏感, 均随着温度的升高而减小. 采用非平衡分子动力学计算了无应变时磷烯的室温热导率, 沿扶手椅方向与锯齿方向上的结果分别为 $18.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 与 $52.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 热导率的各向异性比为 2.83. 当对磷烯施加剪切应变

时, 不同手性方向的磷烯热导率随剪切应变的变化也非常不同. 扶手椅与锯齿方向的剪切应变对磷烯扶手椅方向热导率的影响总体上差异不大, 热导率均随着应变的增大而减小, 0.07 大小的扶手椅或者锯齿方向的剪切应变会使磷烯扶手椅方向的热导率较无应变时分别下降 24.8% 和 20.8%. 剪切应变对磷烯锯齿方向热导率的影响相对较弱, 并且磷烯锯齿方向的热导率随剪切应变的变化都是非单调的. 通过对速度自相关函数做快速傅里叶变换得到磷烯在不同剪切应变下的声子态密度, 结果表明, 磷烯的剪切形变主要对其柔性声子的振动特性具有显著的影响, 会使高频声子发生红移. 因此, 在剪切形变下, 磷烯柔性声子模式的高频声子对热传输起主导作用. 同时, 剪切形变的存在会严重改变晶格的非简谐振动, 继而在不同程度上对磷烯声子间的散射产生重要的影响. 在剪切形变下, 磷烯的声子态密度以及声子散射通道随应变的变化共同决定了磷烯在不同剪切形变条件下的导热特性. 本文研究结果进一步拓宽了对磷烯的力学行为和传热机制的理解, 可以为基于磷烯的新型器件的研究和应用提供一定的参考.

参考文献

- [1] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [2] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [3] Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng H M 2018 *Chem. Rev.* **118** 6091
- [4] Lin Y, Connell J W 2012 *Nanoscale* **4** 6908
- [5] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [6] Balendhran S, Walia S, Nili H, Sriram S, Bhaskaran M 2015 *Small* **11** 640
- [7] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H, Neto A H C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16061
- [8] Batmunkh M, Bat-Erdene M, Shapter J G 2016 *Adv. Mater.* **28** 8586
- [9] Akinwande D, Petrone N, Hone J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5678
- [10] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Science* **353** aac9439
- [11] Bonaccorso F, Colombo L, Yu G, Stoller M, Tozzini V, Ferrari A C, Ruoff R S, Pellegrini V 2015 *Science* **347** 1246501
- [12] Jia P Z, Xie Z X, Deng Y X, Zhang Y, Tang L M, Zhou W X, Chen K Q 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 043901
- [13] Zhou W X, Cheng Y, Chen K Q, Xie G, Wang T, Zhang G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903829
- [14] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [15] Khandelwal A, Mani K, Karigerasi M H, Lahiri I 2017 *Mater. Sci. Eng. B* **221** 17
- [16] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 372

- [17] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 6393
- [18] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [19] Tran V, Soklaski R, Liang Y, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [20] Jiang J W, Park H S 2014 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **47** 385304
- [21] Sha Z D, Pei Q X, Ding Z, Jiang J W, Zhang Y W 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 395303
- [22] Sha Z D, Pei Q X, Zhang Y Y, Zhang Y W 2016 *Nanotech.* **27** 315704
- [23] Li L, Yang J 2017 *Nanotech.* **28** 475701
- [24] Qin G, Hu M 2018 *Small* **14** 1702465
- [25] Hong Y, Zhang J, Zeng X C 2018 *Chin. Phys. B* **27** 036501
- [26] Qin G, Yan Q B, Qin Z, Yue S Y, Hu M, Su G 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4854
- [27] Hong Y, Zhang J, Huang X, Zeng X C 2015 *Nanoscale* **7** 18716
- [28] Ong Z Y, Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25272
- [29] Zhang Y Y, Pei Q X, Jiang J W, Wei N, Zhang Y W 2016 *Nanoscale* **8** 483
- [30] Liu B, Bai L, Korznikova E A, Dmitriev S V, Law A W K, Zhou K 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 13876
- [31] Wei Q, Peng X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 251915
- [32] Yang Z, Zhao J, Wei N 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 023107
- [33] Gamil M, Zeng Q H, Zhang Y Y 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126784
- [34] Hatam-Lee S M, Peer-Mohammadi H, Rajabpour A 2021 *Mater. Today Commun.* **26** 101796
- [35] Mahnama M, Meshkinghalam M, Ozmaian M 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* **34** 075403
- [36] Li T 2021 *Physica E* **131** 114761
- [37] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [38] Jiang J W 2015 *Nanotech.* **26** 315706
- [39] Kheirkhah A H, Iranizad E S, Raeisi M, Rajabpour A 2014 *Solid State Commun.* **177** 98
- [40] Zhang C, Hao X L, Wang C X, Wei N, Rabczuk T 2017 *Sci. Rep.* **7** 41398
- [41] Zhao J, Jiang J W, Rabczuk T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 231913
- [42] Li T, Tang Z, Huang Z, Yu J 2017 *Physica E* **85** 137
- [43] Xu K, Fan Z, Zhang J, Wei N, Ala-Nissila T 2018 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **26** 085001
- [44] Smith B, Vermeersch B, Carrete J, Ou E, Kim J, Mingo N, Akinwande D, Shi L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603756
- [45] Hu M, Zhang X, Poulidakos D 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195417

Mechanical and thermal properties of phosphorene under shear deformation^{*}

Li Ting[†] Bi Xiao-Yue Kong Jing-Wen

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

(Received 16 January 2023; revised manuscript received 22 March 2023)

Abstract

Phosphorene, a new two-dimensional material beyond graphene, has received increasing attention in recent years owing to its superior physical properties of significant utility. Herein we carry out molecular dynamics simulations to systematically study the mechanical and thermal properties of phosphorene under shear loadings. It is found that the shear modulus of phosphorene is about 22 GPa in both the armchair direction and zigzag direction. The fracture strength and ultimate strain of phosphorene can be significantly reduced owing to stronger thermal vibrations of atoms at a higher temperature. The thermal conductivity of pristine phosphorene at room temperature is obtained, specifically, it is $18.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ along the armchair direction and $52.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ in the zigzag direction. When either an armchair- or a zigzag-oriented shear strain is applied, the armchair-oriented thermal conductivity decreases monotonically with the strain increasing. Whereas the zigzag-oriented thermal conductivity exhibits a non-monotonic behavior. The strain-induced redshift occurs in the high-frequency phonons of out-of-plane flexural modes in the phonon density of states of the sheared phosphorene. In addition, the buckled structure of phosphorene will lead the deformation characteristics under the shear strain differ from those of the planar structure such as graphene, which has a significant influence on the lattice anharmonicity and phonon scattering. It is believed that the interplay between the shift of phonon density of states and the change of phonon scattering channels results in the unique thermal transport behavior of phosphorene under shear deformation. The findings provide an insight into the understanding of the mechanical and thermal properties of phosphorene, and have significance for the future applications in phosphorene-based novel devices.

Keywords: phosphorene, shear deformation, thermal conductivity, molecular dynamics

PACS: 62.23.Kn, 62.25.-g, 44.10.+i, 65.80.-g

DOI: 10.7498/aps.72.20230084

^{*} Project supported by the Science Foundation for Doctoral Research of the Department of Science and Technology of Liaoning Province, China (Grant No. 2021-BS-200), the Dalian Technological Innovation Fund Project, China (Grant No. 2022JJ12GX023), and the Liaoning Normal University 2022 Outstanding Research Achievements Cultivation Fund, China (Grant No. 22GDL002).

[†] Corresponding author. E-mail: tingli430@lnu.edu.cn

剪切形变下磷烯的力学和热学性能

李婷 毕晓月 孔婧文

Mechanical and thermal properties of phosphorene under shear deformation

Li Ting Bi Xiao-Yue Kong Jing-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 126201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230084

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230084>

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

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

碳化硅中点缺陷对热传导性能影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of effects of point defects on thermal conductivity in cubic silicon carbide

物理学报. 2022, 71(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211434>

非牛顿流体剪切稀化特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on shear thinning characteristics of non-Newtonian fluids

物理学报. 2021, 70(12): 124701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202116>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

环状聚合物及其对应的线性链熔体在启动剪切场下流变特性的分子动力学模拟研究

Rheological properties of ring and linear polymers under start-up shear by molecular dynamics simulations

物理学报. 2019, 68(13): 138301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190403>