

## 离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

郑翠红 杨剑 谢国锋 周五星 欧阳滔

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

Zheng Cui-Hong Yang Jian Xie Guo-Feng Zhou Wu-Xing Ouyang Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 056101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211857

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

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

#### 离子辐照和氧化对IG-110核级石墨中的点缺陷的影响

Effects of ion irradiation and oxidation on point defects in IG-110 nuclear grade graphite

物理学报. 2019, 68(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190371>

#### 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>

#### GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

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

#### 石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

#### 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>

#### 冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

物理学报. 2021, 70(15): 158202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

## 离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析\*

郑翠红<sup>1)</sup> 杨剑<sup>2)</sup> 谢国锋<sup>1)†</sup> 周五星<sup>1)</sup> 欧阳滔<sup>2)</sup><sup>1)</sup> (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)<sup>2)</sup> (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

(2021 年 10 月 7 日收到; 2021 年 11 月 3 日收到修改稿)

通过离子辐照产生缺陷, 可以非常有效地调控磷烯诸多物理性质. 本文应用分子动力学方法模拟离子辐照磷烯的过程, 给出了缺陷的形成概率与入射离子能量、离子种类以及离子入射角度之间的关系, 并且应用非平衡态分子动力学计算辐照后磷烯热导率的变化. 以缺陷形成概率为切入点, 系统地研究了辐照离子的能量、辐照剂量、离子的种类以及离子的入射角度对磷烯热导率的影响. 应用晶格动力学方法研究了空位缺陷对磷烯声子参与率的影响, 并计算了声子局域模式的空间分布. 基于量子微扰和键弛豫理论, 指出空位缺陷明显降低磷烯热导率的最重要物理机制是空位缺陷附近的低配位原子对声子强烈散射. 本文研究可为缺陷工程调控磷烯的热输运性质提供理论参考.

**关键词:** 磷烯, 离子辐照, 空位缺陷, 热导率**PACS:** 65.80.Ck, 61.48.Gh, 61.80.Jh**DOI:** 10.7498/aps.71.20211857

## 1 引言

自 2004 年成功制备石墨烯后<sup>[1]</sup>, 氮化硼、二硫化钼、磷烯等二维材料持续成为凝聚态物理和纳米技术领域最受关注的材料<sup>[2–8]</sup>. 二维材料的诸多物理性质都可以通过各种缺陷进行调控, 即所谓的缺陷工程. 例如 Haskins 等<sup>[9]</sup>的研究表明当石墨烯存在浓度为 0.1% 的单空位或 0.23% 的 Stone-Wales 缺陷时, 石墨烯的热导率就会降低 80%; Chen 等<sup>[10]</sup>用 500 eV 的 He<sup>+</sup>和 Ne<sup>+</sup>离子辐照石墨烯, 产生的缺陷导致谷间散射, 极大地降低了石墨烯的电子迁移率. Guo 等<sup>[11]</sup>利用密度泛函理论研究了磷烯存在单空位时其电子结构与能带的变化. Ziletti 等<sup>[12]</sup>利用第一性原理发现 O 原子吸附在磷烯上能释放大约 2 eV 的能量, 使得磷烯更加稳定. Yuan 等<sup>[13]</sup>研究了单层与双层磷烯在有缺陷情况下的输运和光学性质. 在磷烯的制备过程中会天然地产生空

位、不规则缺陷和吸附原子等不同种类的缺陷, 除此之外还可以通过人工方法产生缺陷来调控磷烯的各种性能, 例如离子辐照方法.

由于磷烯在纳米电子学和热电转换方面具有很大的应用前景, 磷烯的热输运性质也引起了研究人员的浓厚兴趣, 例如 Qin 等<sup>[14]</sup>利用第一性原理与玻尔兹曼输运方程结合, 模拟计算得出在温度为 800 K、掺杂浓度为  $6.005 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时, 磷烯沿 Armchair 方向上的热电优值为 0.722; 而通过在 Zigzag 方向上施加 7% 的拉伸应变后, 在同样的掺杂浓度下, 其热电优值变为 0.866. Ong 等<sup>[15]</sup>在室温下模拟计算得出磷烯两个方向上的热导率大约相差 40%, 同时也发现可以通过施加应变来调节磷烯热导率的各向异性. Xu 等<sup>[16]</sup>通过模拟计算出磷烯热导率在 Zigzag 和 Armchair 方向上热导率分别为 152.7 W/mK 和 33.0 W/mK; 而在这两个方向的声子平均自由程分别为 141.4 nm 和 43.4 nm. 离子辐照对磷烯结构的损伤, 以及辐照

\* 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

产生的缺陷对磷烯热导率的影响及其机制分析, 对于缺陷工程调控磷烯热输运性质具有重要的研究意义, 然而目前相关工作还鲜见报道. 本文应用分子动力学方法, 系统地研究辐照离子的入射能量、辐照剂量、离子种类以及入射角度对磷烯热导率的影响, 应用晶格动力学和键弛豫理论揭示离子辐照导致热导率变化的物理机制.

## 2 模拟方法与计算模型

本文中所辐照的磷烯模型大小为  $6 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ , 包含 6600 个磷原子, 磷烯位于  $XY$  平面,  $X$  方向和  $Y$  方向设定其边界为周期性边界条件, 左右两端固定, 在室温下, 先在等温等压系综(NPT)下进行弛豫, 然后转换到微正则系综(NVE)下进行辐照, 在弛豫过程中分子动力学时间步长为  $0.5 \text{ fs}$ . 辐照离子初始分布在磷烯模型上方  $5 \text{ nm}$  的位置处. 模拟离子辐照的过程中, 为了确保在原子间相互作用势函数的截断半径之内, 离子运动经过充分的步数, 离子运动的时间步长随着它的初始速度而变化, 标准是: 以一定初速度运动的离子, 在一个时间步长内运动的距离不超过  $0.01 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ).

磷烯的 P-P 原子之间采用的是 Stillinger-Weber (SW) 势函数, 这种势函数已经广泛应用于研究纳米材料性能的分子动力学模拟, SW 势表达式为

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}), \quad (1)$$

其中  $\phi_2$  是二体项,  $\phi_3$  是三体项, SW 势参数来自 Jiang<sup>[17]</sup> 的研究, 其工作表明用这一套势参数计算得到的声子谱与第一性原理的计算结果能很好地吻合, 可以比较准确地预测磷烯的热学性能. 模拟中辐照离子与 P 原子之间采用的是 ZBL 势<sup>[18]</sup>. ZBL 势是屏蔽的库仑排斥势, 其表达式为

$$E_{ij}^{\text{ZBL}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right), \quad (2)$$

其中  $Z_i$  和  $Z_j$  是指两个发生相互作用原子的核电荷数,  $e$  是电子电荷,  $\epsilon_0$  是真空中介电常数,  $\phi$  是库仑势的屏蔽函数. ZBL 势在两个原子非常靠近的情况下提供了非常强的排斥作用, 是辐照过程分子动力学模拟最常用的作用势. 本工作应用的分子动力学软件为 LAMMPS<sup>[19]</sup>.

由于受到高能离子轰击, 磷烯纳米带的温度很高, 辐照过程结束后, 磷烯纳米带需要经过长时间的缓慢退火, 直至室温  $300 \text{ K}$ . 退火完成之后, 就可以进行热导率的计算. 本文应用非平衡态分子动力学<sup>[20]</sup> 模拟计算磷烯的热导率, 采用 Muller-Plathe (MP) 方法<sup>[21]</sup>, 如图 1 所示, 首先定义一个模拟盒子, 在  $X$  轴方向上设定为周期性边界条件, 将整个模拟盒子沿  $X$  轴平均分成  $N$  等份, 并且将第一段定义为冷端, 第  $N/2+1$  段定义为热端. MP 方法是每隔一段时间, 就将冷端最热的原子和热端最冷的原子进行交换, 通过这样的能量交换, 使得冷端温度降低, 热端温度升高, 形成温度差, 热量就会由热端通过模型流向冷端, 当交换的能量和热流达到平衡时, 在模型上建立起了一个稳定的温度梯度, 其热导率计算的公式为

$$\kappa = -\frac{Q}{2tA \cdot \partial T / \partial X}, \quad (3)$$

式中, 由于热流在  $X$  方向的对称性, 存在因数 2,  $t$  是模拟时间,  $A = W \times h$  是指模型的横截面积,  $W$  是模型的宽度,  $h$  是单层磷烯的厚度, 取值为  $5.24 \text{ \AA}$ <sup>[17]</sup>,  $Q$  是在模拟时间内通过横截面积的总能量,  $\partial T / \partial X$  是  $X$  轴的温度梯度.

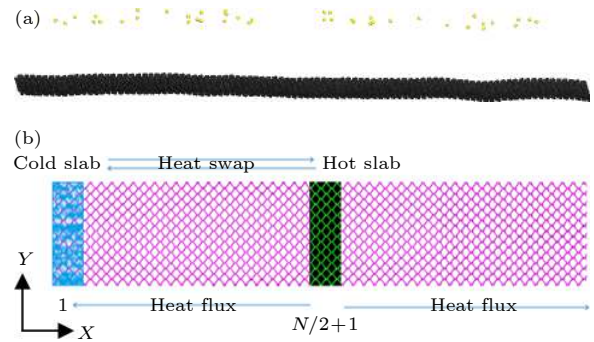


图 1 (a) 离子辐照黑磷模拟示意图, 黑色的原子层为黑磷模型, 黄色小球代表辐照的离子; (b) 计算磷烯热导率的 MP 模拟方法示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of ions irradiation black phosphorus simulation, the black atomic layer is the black phosphorus model, the yellow balls represent the irradiated ions; (b) schematic diagram of MP simulation method for calculating the thermal conductivity of phosphene.

## 3 结果与分析

### 3.1 分子动力学计算

首先模拟入射能量在  $0-200 \text{ keV}$  之间的质子

对磷烯进行辐照, 质子入射方向垂直于磷烯表面. 模拟结果表明, 单个质子对磷烯进行辐照会随机产生三种情况: 1) 质子被磷烯反射回来; 2) 质子击出 P 原子形成空位缺陷, 对磷烯造成损伤; 3) 质子直接穿透磷烯, 没有击出 P 原子. 对每个确定的质子入射能量, 通过 50 次随机的辐照模拟 (入射质子的初始位置随机分布), 然后对其进行数学统计, 得到上述三种事件的发生概率与入射质子能量之间的关系, 如图 2 所示. 当入射能量在 0—3 eV 之间, 辐照的质子全部被反射, 随着能量的增大, 反射的概率快速下降, 当能量高于 300 eV 后, 其反射的概率为 0. 穿透的概率则与反射的概率相反, 在 0—3 eV 之间, 穿透的概率为 0, 随着能量的增大, 穿透的概率逐渐的增大, 当入射能量超过 50 eV 后, 穿透事件发生的概率要大于其他事件, 并且随着能量的增大, 其概率逐渐接近于 1. 当入射质子的能量低于 3 eV, 质子的能量太小, 不足以克服 P 原子之间的 SW 势垒, 所以无法击出 P 原子; 当入射质子的能量高于 3 eV, 质子通过碰撞传递给 P 原子的能量可以克服 P 原子的位移阈能, 从而击出 P 原子, 形成空位缺陷, 这种损伤事件在 30 eV 左右达到峰值, 之后随着能量的增大, 其损伤的概率缓慢地减小, 这是因为质子能量增大, 质子快速穿透磷烯, 位移截面变小, 与 P 原子碰撞时间变短, 传递给 P 原子的能量减小. 在其他二维单层材料, 例如石墨烯 [22] 和六角氮化硼 [23] 的辐照模拟中, 也发现了缺陷形成概率与入射离子能量相似的变化规律. 通过可视化工具 VMD 发现辐照产生的空位缺陷绝大部分是单空位缺陷, 双空位和更复杂的空位缺陷比例很少.

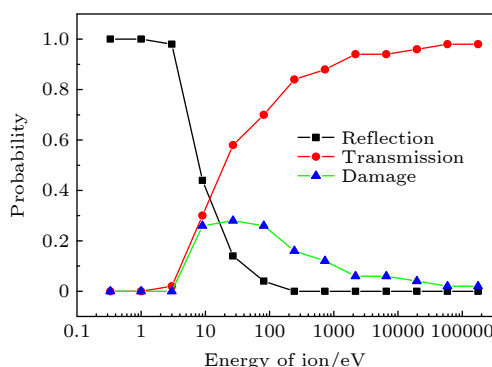


图 2 反射、穿透以及损伤的发生概率与入射质子能量之间的关系

Fig. 2. Probability of occurrence versus kinetic energy of protons for reflection, transmission, and damage events.

继续采用  $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  离子对磷烯进行辐照, 然后对比不同离子对磷烯产生损伤事件的概率, 如图 3 所示. 可以看到, 在 0—3 eV 之间, 其对磷烯的损伤概率基本为 0,  $\text{H}^+$  与  $\text{He}^+$  在 30 eV 左右对磷烯的损伤概率到达一个峰值; 在 10—80 eV 之间  $\text{Ne}^+$  对磷烯的损伤概率都处于一个峰值, 而  $\text{Ar}^+$  对磷烯的损伤概率峰值对应的入射离子能量在 10—200 eV. 随着入射离子能量进一步增大, 其损伤概率则是逐渐减小. 同时在图 3 中也可以看出, 相同入射能量的离子辐照磷烯, 重离子的辐照损伤概率大于轻离子. 随着入射离子质量的增大, 其对磷烯造成损伤的概率峰值也增大, 例如在  $\text{Ne}^+$  以及  $\text{Ar}^+$  辐照下, 其损伤概率峰值达到了 1. 这是因为在相同的入射能量下, 入射离子的质量越大, 其动量也越大, 通过弹性碰撞传递给 P 原子的动量越多, 而且离子质量越大, 其核电荷数越大, 根据 (2) 式的 ZBL 势, 则离子与磷烯原子之间的排斥力也越大.

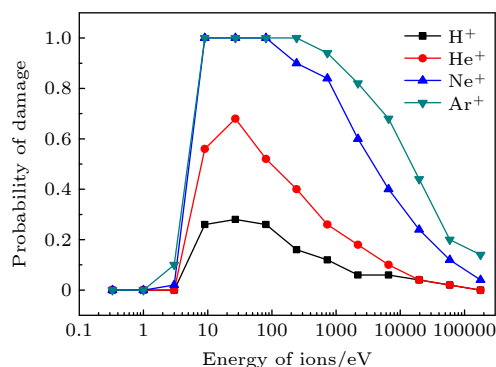


图 3 不同离子对磷烯造成损伤的概率与入射离子能量之间的关系

Fig. 3. Relationship between the probability of damage and the incident energy of different ions.

在离子辐照磷烯的过程中 (见 3.1 节), 离子都是垂直入射, 入射角度对磷烯损伤概率的影响如图 4 所示, 入射离子为质子. 离子入射角度定义为离子的初始运动方向与磷烯表面法线的夹角, 即离子的速度与 Z 轴的夹角. 图 4 表明对于不同能量的质子, 入射角度对缺陷形成概率的影响是不同的. 当质子的能量为 30 eV 时, 在垂直入射附近, 缺陷形成概率达到峰值, 随着入射角度的增大, 损伤概率不断减小; 当质子能量为 700 eV 时, 损伤概率随着入射角度的增大呈现台阶状的增大; 当质子能量进一步增大为 6500 eV 时, 入射角度对损伤概率的影响进一步减小, 在  $0^\circ$ — $60^\circ$ , 损伤概率几

乎与入射角度无关, 当入射角大于  $60^\circ$ , 损伤概率随入射角增大有比较明显的增大。

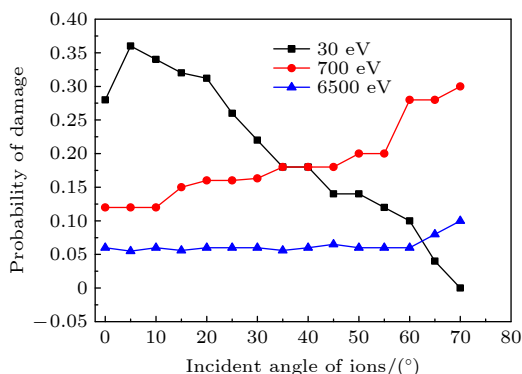


图4 不同入射能量下, 磷烯损伤概率与入射角度之间的关系  
Fig. 4. Relationship between the probability of damage and the incident angle in case of different kinetic energy of protons.

接下来定量研究入射离子的能量、辐照剂量、离子种类以及入射角度对磷烯纳米带热导率的影响. 由于热导率会随着空位缺陷的增大而减小, 所以各种辐照参数对热导率的影响可以从缺陷形成概率入手加以解释. 图5给出了不同辐照剂量下磷烯纳米带热导率与入射质子能量之间的关系, 辐照产生的空位缺陷显著地降低了磷烯的热导率. 此外还表明, 在相同能量质子的辐照下, 磷烯的热导率会随着质子辐照剂量的增大而减小. 质子辐照剂量越大, 磷烯产生的空位缺陷就越多, 所以声子散射更加频繁, 热导率降低越多. 在相同的辐照剂量下, 当入射质子能量很小的情况下, 磷烯的热导率基本保持不变, 当入射质子能量大于某个阈值, 热导率随着入射质子能量的增大而迅速减小, 在到达某一个能量时, 磷烯的热导率降到最小值, 之后磷烯的热导率随入射离子能量的增大而增大. 这个现象可以用图2所示的缺陷形成概率很好地解释, 当质子入射能量小于阈值, 没有形成空位缺陷, 而当能量大于阈值的情况下, 质子辐照磷烯所产生的空位缺陷数目随着入射能量的增大而增大, 当到达某一个能量时, 磷烯的空位缺陷数目达到最大值, 之后随着能量的增大, 质子的穿透概率不断增大, 而缺陷形成概率减小, 其对磷烯产生的空位缺陷数目相应地减少。

图6给出了相同辐照剂量、不同离子的辐照下, 磷烯的热导率与入射离子能量之间的关系. 离子是垂直入射, 辐照剂量为  $4 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. 可以

看出, 在相同的入射离子能量下, 磷烯的热导率随着入射离子质量的增大而减小. 这个现象同样可以用缺陷形成概率很好地解释, 不同离子对磷烯造成损伤概率与入射离子能量之间的关系 (见图3), 机理前面已经分析, 不再赘述。

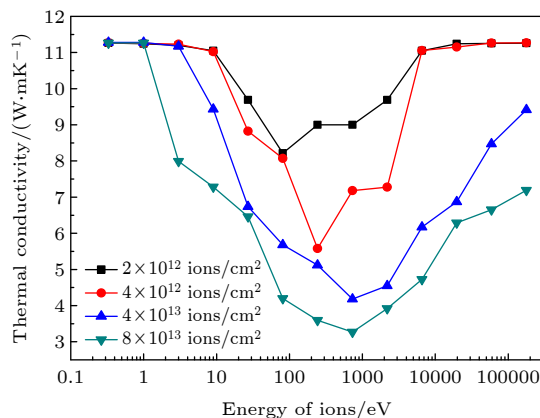


图5 不同辐照剂量下, 磷烯热导率与入射质子能量之间的关系

Fig. 5. Thermal conductivity of phosphorene versus kinetic energy of incident protons at different irradiation dose.

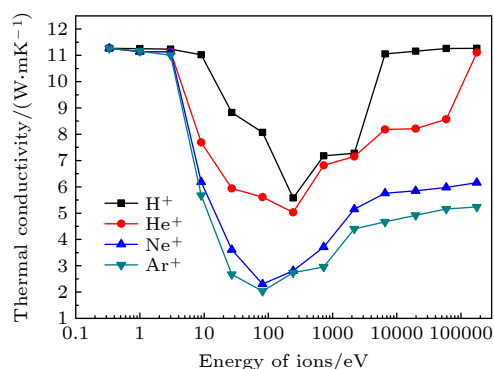


图6 不同离子的辐照下, 磷烯的热导率与入射离子能量之间的关系

Fig. 6. Thermal conductivity of phosphorene versus kinetic energy of different ions.

图7给出了磷烯的热导率与质子入射角度之间的关系. 当入射质子能量为 30 eV 时, 随着入射角度的增大, 磷烯的热导率不断增大; 当入射质子能量为 700 eV 时, 情况则完全不同, 随着入射角度的增大, 磷烯的热导率呈现出一个台阶式的降低; 当质子入射能量进一步增大到 6500 eV 时, 质子入射角度对磷烯热导率的影响比低能质子的影响小得多. 不同能量下, 质子入射角度对磷烯热导率的影响是不同的, 这与图4所示的入射角度对缺陷形成概率的影响基本吻合。

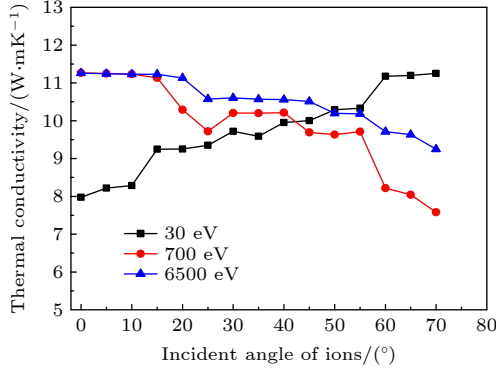


图7 不同能量下, 磷烯的热导率与质子入射角度之间的关系  
Fig. 7. Thermal conductivity of phosphorene versus incident angle in case of different kinetic energy of protons.

### 3.2 晶格动力学和键弛豫理论分析

为了更好地阐述空位缺陷降低热导率的物理机制, 先应用晶格动力学方法对磷烯进行声子振动模式分析. 原子简正振动模式解的表达式为  $u_{i\alpha,\lambda} = 1/(\sqrt{m_i}\varepsilon_{i\alpha,\lambda}) \cdot e^{i\omega_\lambda t}$ , 通过求解力常数矩阵的特征值方程, 就可以得出磷烯简正振动模式的特征频率和特征向量,

$$\omega_\lambda^2 \varepsilon_{i\alpha,\lambda} = \sum_{j\beta} \Phi_{i\alpha,j\beta} \varepsilon_{j\beta,\lambda}, \quad (4)$$

其中  $\omega$  代表简正振动模式的特征频率,  $\varepsilon$  代表特征向量,  $\Phi$  代表力常数矩阵, 其表达式为

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{j\beta}}, \quad (5)$$

$u_{i\alpha}$  是原子  $i$  在笛卡尔坐标系  $\alpha$  方向上移动的距离,  $m_i$  是指第  $i$  个原子的质量, 式中的  $V$  指的是整个系统中的总势能. 对于任意一个简正振动模式  $\lambda$ , 可以用振动模式参与率  $p_\lambda$  来衡量原子参与特定振动模式的概率, 其定义式为<sup>[24]</sup>

$$p_\lambda^{-1} = N \sum_i \left( \sum_\alpha \varepsilon_{i\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{i\alpha,\lambda} \right)^2, \quad (6)$$

其中,  $N$  代表参与计算的原子总数.  $p_\lambda$  处于 0—1 之间, 作为声子是否处于空间局域态的判据,  $p_\lambda$  越小, 表明声子局域化程度越高, 热导率越低, 不利于声子的传输和热量的传导.

图8显示了没有缺陷的磷烯、以及空位缺陷浓度分别为 1.2% 和 3.2% 的磷烯振动模式参与率. 空位缺陷显著地抑制了振动模式参与率, 从而有效降低了磷烯的热导率. 图8还表明空位缺陷浓度越大, 其对振动模式参与率的抑制作用就更加明显.

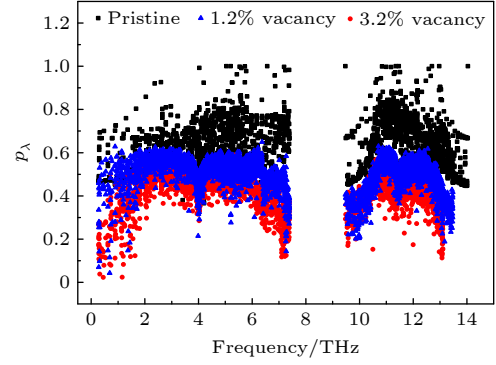


图8 没有缺陷的磷烯、以及空位缺陷浓度分别为 1.2% 和 3.2% 的磷烯振动模式参与率  
Fig. 8. The participation ratios of each vibrational eigenmode for pristine phosphorene and phosphorene with 1.2% and 3.2% vacancies.

磷烯中的空位缺陷降低了振动模式参与率, 表明部分声子在输运过程中发生了局域化现象, 局域化振动模式分布的表达式为<sup>[25]</sup>

$$\phi_\Gamma(i) = \frac{\sum_{\lambda \in \Gamma} \sum_\alpha \varepsilon_{i\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{i\alpha,\lambda}}{\sum_j \sum_{\lambda \in \Gamma} \sum_\alpha \varepsilon_{j\alpha,\lambda}^* \varepsilon_{j\alpha,\lambda}}, \quad (7)$$

其中  $\Gamma = \{\lambda : p_\lambda < p_c\}$  表示局域模式的集合,  $p_c$  是衡量振动模式是否局域化的标准, 通常设定局域化的标准为  $p_\lambda < 0.2$ .  $\phi_\Gamma(i)$  表征局域化振动模式在第  $i$  个原子所在空间位置的局域化程度, 该值越大则局域化程度越高. 图9表示有空位缺陷磷烯的局域化振动模式在空间的分布情况, 每一个圆点代表一个 P 原子的位置, 虚线圆点代表空位缺陷的位置, 不同颜色代表了在该原子位置上局域化振动模式的局域化程度. 可以明显看出, 局域化振动模式

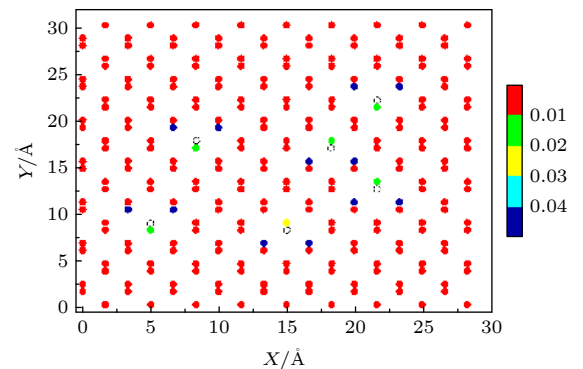


图9 空位缺陷磷烯局域化振动模式的空间分布图,  $X, Y$  位置的颜色代表该位置的局域化程度

Fig. 9. The spatial distribution of localized modes for vacancy-defected phosphorene; the color of  $X, Y$  corresponds to the magnitude of localization at that position ( $X, Y$ ).

主要分布在空位缺陷最近邻原子的位置, 这表明空位缺陷周边的低配位原子对声子产生了强烈的散射. 应用键弛豫理论和量子微扰理论进一步解释空位缺陷周边的低配位原子对声子产生强烈散射的原因.

Klemens<sup>[26]</sup> 应用微扰理论给出了声子-空位缺陷散射率,

$$\tau_V^{-1} = x \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2 \frac{\pi}{2} \frac{\omega^2 g(\omega)}{G}, \quad (8)$$

式中,  $x$  表示空位浓度, 对于空位缺陷来说,  $\Delta M/M = -M_a/M - 2$ , 其中,  $M$  是分子的平均质量,  $M_a$  是缺失原子的质量,  $-2$  代表缺失的键造成的影响, (8) 式可以写成  $\tau_V^{-1} = 14.13x\omega^2 g(\omega)/G$ . Klemens<sup>[26]</sup> 的理论忽略了一个事实, 即空位缺陷周边的原子由于配位数降低导致力常数变化, 从而对系统能量产生微扰, 由此产生对声子的散射. Pauling<sup>[27]</sup> 指出低配位数原子键长变短, 键能增强. 基于此, Sun<sup>[28]</sup> 提出 BOLS(bond-order-length-strength) 键弛豫理论, 给出了键收缩系数 ( $C_Z$ ) 和键能 ( $E_z$ ) 与原子配位数的函数关系,

$$\begin{cases} C_Z = d_Z d_0 = 2\{1 + \exp[(12-z)(8z)]\}, \\ E_z = c_z^{-m} E_b, \end{cases} \quad (9)$$

式中  $z$  是有效配位数,  $d_z$  是键长,  $E_b$  和  $d_0$  分别是体材料的单键能和键长. 在 BOLS 理论中, 体材料的  $z$  均为 12,  $m$  是一个与材料有关的参数, 对于磷烯  $m = 4.6$  <sup>[29]</sup>. 根据量纲分析, 原子间的力常数与键长和键能有关, 配位数为  $z$  的原子力常数如下<sup>[28]</sup>:

$$k_z = \frac{d^2 u(r)}{dr^2} \Big|_{r=d_z} \propto \frac{E_z}{d_z^2}, \quad (10)$$

配位数为  $z$  的原子从体系中移出形成一个单空位, 那么它的周围有  $z$  个低配位原子, 其配位数变为  $z-1$ , 这些低配位原子由于键长变短键能增强, 导致力常数增大, 由 (9), (10) 式联立得到,

$$\begin{aligned} \frac{\delta k}{k} &= \frac{k_{z-1} - k_z}{k_z} = \frac{E_{z-1} d_z^2}{E_z d_{z-1}^2} - 1 = \left( \frac{C_{z-1}}{C_z} \right)^{-(m+2)} - 1 \\ &= \left( \frac{1 + e^{\frac{12-z}{8z}}}{1 + e^{\frac{13-z}{8z-8}}} \right)^{-(m+2)} - 1, \end{aligned} \quad (11)$$

其中,  $k_{z-1}$  是空位缺陷附近配位数为  $z-1$  的原子力常数,  $\delta k$  是力常数的增量.

力常数的改变会使得体系的势能产生变化, 根

据量子微扰理论, 力常数缺陷对声子的散射率为<sup>[30]</sup>

$$\tau_A^{-1} = x_A \left( \frac{\delta k}{k} \right)^2 4\pi \frac{\omega^2 g(\omega)}{G}, \quad (12)$$

其中  $x_A$  是力常数缺陷的浓度, 由于每个单空位缺陷周围有  $z$  个低配位原子, 所以  $x_A = zx$ ,  $x$  是单空位缺陷的浓度. 将磷烯的配位数  $z = 3$  代入 (11) 式和 (12) 式, 得到  $\tau_A^{-1} = 121.08x\omega^2 g(\omega)/G$ , 与 (8) 式相比, 发现  $\tau_A^{-1}$  比  $\tau_V^{-1}$  将近大了一个数量级, 这表明对于磷烯而言, 空位缺陷周边的低配位原子对声子的散射比空位缺陷的散射强烈很多, 是导致热导率明显降低的最重要机制, 这就解释了图 9 所示磷烯局域化振动模式主要分布在空位缺陷最近邻原子的位置. 在低维材料中, 低配位原子的键长和键能明显变化, 不但有理论预测, 实验上也给出了明确的证据. 例如 Huang 等<sup>[31]</sup> 利用纳米区域相干电子衍射技术研究 Au 纳米晶的表面结构, 观测到了配位相关的原子键长收缩; Crespi 等<sup>[32]</sup> 通过对碳纳米管的电子辐照发现破坏配位数为 3 的 C—C 键所需能量为 5.67 eV, 而破坏碳纳米管空位缺陷周边配位数为 2 的 C—C 键所需能量为 7.50 eV, 显著高于前者.

## 4 结 论

缺陷是调控磷烯热导率的重要方法, 而离子辐照则是产生缺陷的重要手段. 本文通过分子动力学模拟了离子辐照磷烯的过程, 发现离子辐照会使磷烯产生单空位为主的缺陷; 定量研究了辐照离子的能量、辐照剂量、离子种类以及离子的入射角度对磷烯热导率的影响, 用这些因素对缺陷形成概率的影响可以很好地解释它们对磷烯热导率的影响; 通过晶格动力学计算, 发现空位缺陷导致磷烯的本征振动模式发生了局域化, 并且发现在空位相邻的低配位原子的位置上声子的局域化程度非常高. 基于量子微扰理论与键弛豫理论, 可认为空位缺陷周边的低配位原子由于键长和键能显著变化对体系能量产生微扰, 从而对声子产生强烈散射, 是空位缺陷有效降低磷烯热导率的最重要物理机制. 本文的研究不但有助于理解离子辐照对磷烯热导率产生影响的物理机制, 也有助于通过缺陷工程来调控磷烯热输运性能.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva S V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 5695
- [2] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. commun.* **5** 4475
- [3] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 1
- [4] 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
- [5] Zeng Y J, Feng Y X, Tang L M, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 183103
- [6] Cui C, Ouyang T, Tang C, He C, Li J, Zhang C, Zhong J 2021 *Carbon* **176** 52
- [7] Chen X K, Hu X Y, Jia P, Xie Z X, Liu J 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **206** 106576
- [8] Zhou W X, Cheng Y, Chen K Q, Xie G F, Wang T, Zhang G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903829
- [9] Haskins J, Kinaci A, Sevik C, Sevinçli H, Cuniberti G, Çağın T 2011 *Acs. Nano.* **5** 3779
- [10] Chen J H, Cullen W G, Jang C, Fuhrer M S, Williams E D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236805
- [11] Guo Y, Robertson J 2015 *Sci. Rep.* **5** 14165
- [12] Ziletti A, Carvalho A, Campbell D K, Coker D F, Castro Neto A H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 046801
- [13] Yuan S, Rudenko A N, Katsnelson M I 2015 *Phy. Rev. B* **91** 115436
- [14] Qin G, Yan Q B, Qin Z, Yue S Y, Cui H J, Zheng Q R, Su G 2014 *Sci. Rep.* **4** 6946
- [15] Ong Z Y, Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 43
- [16] Xu W, Zhu L, Cai Y, Zhang G, Li B 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 14308
- [17] Jiang J W 2015 *Nanotechnology* **26** 315706
- [18] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1985 *The Stopping and Range of Ions in Matter* (New York: Pergamon Press) pp93-129
- [19] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [20] Zhang H, Zhou T, Xie G F, Cao J X, Yang Z 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 241908
- [21] Müllerplathe F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6082
- [22] Bellido E P, Seminario J M 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4044
- [23] Lehtinen O, Dumur E, Kotakoski J, Krasheninnikov A V, Nordlund K, Keinonen J 2011 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **269** 1327
- [24] Schelling P K, Phillpot S R 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2997
- [25] Wang Y, Qiu B, Ruan X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 013101
- [26] Klemens P G 1955 *Proc. Phys. Soc. A* **68** 1113
- [27] Pauling L 1947 *J. Am. Chem. Soc.* **69** 542
- [28] Sun C Q 2007 *Prog. Solid State Chem.* **35** 1
- [29] Liu Y H, Yang X X, Bo M L, Zhang X, Liu X J, Sun C Q, Huang Y L 2016 *J. Raman Spectrosc.* **47** 1304
- [30] Klemens P G 1958 *Solid State Phys.* **7** 1
- [31] Huang W J, Sun R, Tao J, Menard L D, Nuzzo R G, Zuo J M 2008 *Nat. Mater.* **7** 308
- [32] Crespi V H, Chopra N G, Cohen M L, Zettl A, Louie S G 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5927

# Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism<sup>\*</sup>

Zheng Cui-Hong<sup>1)</sup> Yang Jian<sup>2)</sup> Xie Guo-Feng<sup>1)†</sup>

Zhou Wu-Xing<sup>1)</sup> Ouyang Tao<sup>2)</sup>

1) (*Hunan 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 7 October 2021; revised manuscript received 3 November 2021 )

## Abstract

Defects produced by ion irradiation can effectively modulate many physical properties of phosphorene. In this paper, the molecular dynamics method is used to simulate the ion irradiation process of phosphorene. The relations between the formation probability of defects and the energy of incident ions, ion species and incident angle of ions are revealed. The non-equilibrium molecular dynamics simulation is used to calculate the thermal conductivity of irradiated phosphorene. The effects of the energy of ions, the irradiation dose, the type of ions and the incident angle of ions on the thermal conductivity of phosphorene are systematically investigated. The influence of the vacancies on the phonon participation rate of phosphorene is studied by lattice dynamics method, and the spatial distribution of localized modes is demonstrated. According to the quantum-mechanical perturbation theory and bond relaxation theory, we point out that the dominant physical mechanism of vacancy defects which significantly reduce the thermal conductivity of phosphorene is the strong scattering of phonons by the low-coordinated atoms near the vacancies. This study provides a theoretical basis for tuning the heat transport properties of phosphorene by defect engineering.

**Keywords:** phosphorene, ion irradiation, vacancy defect, thermal conductivity

**PACS:** 65.80.Ck, 61.48.Gh, 61.80.Jh

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211857

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874145).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xieguofeng@hnust.cn](mailto:xieguofeng@hnust.cn)