

单层 MoSSe 力学性质的分子动力学模拟研究*

张宇航 李孝宝[†] 詹春晓 王美芹 浦玉学

(合肥工业大学, 土木与水利工程学院, 合肥 230009)

(2022 年 9 月 17 日收到; 2022 年 11 月 28 日收到修改稿)

硫硒化钼 (MoSSe) 是一种新型二维“双面神”半导体材料, 具有丰富的物理、化学、力学与电学性质. 本文基于 Stillinger-Weber 势函数, 采用分子动力学模拟方法对不同温度下的完美和含晶界 MoSSe 单层结构展开详细的力学行为分析. 结果表明: 完美单层 MoSSe 结构的力学性能呈现明显的各向异性; 在单向拉伸作用下, 其杨氏模量、强度极限和极限应变均随温度的升高而降低; 当温度低于 100 K 时, 沿锯齿形手性方向受拉伸作用的单层 MoSSe 结构发生由六环蜂窝相向四方相的相变, 新四方相的杨氏模量约为原相结构的 1.3 倍且强度显著提升; 当温度高于 100 K 时, 沿锯齿形手性方向拉伸呈现脆性断裂; 含晶界单层 MoSSe 结构受拉伸作用首先在晶界处产生裂缝, 并逐步扩展至整个结构后断裂. 锯齿形偏向晶界结构的强度随倾斜角度的增大而降低, 扶手椅形偏向晶界结构也呈下降趋势. 本研究对基于单层 MoSSe 的电子器件的强度设计和性能优化具有重要指导意义.

关键词: “双面神”MoSSe, 力学性质, 晶界, 分子动力学**PACS:** 62.25.-g, 62.23.Kn, 62.20.mm, 61.72.Mm**DOI:** 10.7498/aps.72.20221815

1 引言

石墨烯的成功研制和优异性质^[1-3]激发了研究者们对各类具有丰富物理和化学性质的二维 (2D) 材料的开发与应用研究兴趣^[4], 例如硅烯^[5]、磷烯^[6]、六方氮化硼 (h-BN)^[7]、过渡金属碳/氮化物 (mxenes)^[8] 和过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 等^[9]. 其中以 MX_2 为化学式的二维 TMDCs 因优异的电、磁和光电等性质受到了特别关注和广泛研究^[9-11]. 以二硫化钼 (MoS_2) 为例, 因具有独特的半导体和力电耦合双重性质, 为其在晶体管、光电器件和集成电路等领域的应用提供了无限可能^[12,13].

随着实验制备技术的快速发展, 基于单层 MoS_2 结构, 采用改进的化学气相沉积 (CVD) 方法将其

中一层硫原子替换为硒 (或锑) 原子, 即可合成以硫硒 (锑) 化钼为代表的一类新奇二维“双面神”结构^[14,15]. 与传统二维 TMDCs (化学式为 MX_2) 的结构相比, 平面外镜面对称性的破坏赋予此类“双面神”结构 (化学式为 MXY) 更为丰富的电、磁等物理化学性质^[16-18]. 例如, 垂直电偶极矩诱发的内部电场和 Rashba 自旋劈裂性质^[19]. 迄今为止已有较多针对此类“双面神”材料的电子性质^[20]、催化性质^[21]、磁性性质^[22]、压电性质^[23] 和挠曲电性质^[24] 等做了系统的理论和实验研究^[25]. 上述列举的非凡性质为其提供了无限的理论研究机遇和广泛的潜在应用前景^[26,27]. 除此之外, 力学性质对基于此类“双面神”层状结构的功能器件服役寿命和性能表征的调控作用也至关重要. 然而关于“双面神”层状结构如 MoSSe 的力学性质尚鲜见报道^[28], 因此对其受载变形和破坏微观机理的研究是本文的首

* 安徽省自然科学基金 (批准号: 2208085MA17, 2208085ME129) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: PA2021KCPY0029) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xiaobaoli@hfut.edu.cn

要任务.

众所周知, 针对纳米尺度的材料力学性质研究对实验技术和设备要求相对较高, 因此包括第一性原理和分子动力学 (molecular dynamics, MD) 在内的原子模拟方法成为重要研究手段. 前者适用于 0 K 温度下材料性能的研究且一般精度高, 但对计算资源要求也极高. MD 方法的精度一定程度上依赖于经验势函数的优劣, 然而其优势在于可考虑热力学效应且计算效率较高, 弥补了前者的缺点而较为常用. 事实上 MD 方法很早已被成功应用于石墨烯等低维纳米材料力学性能的研究^[29,30]. 早在 2014 年, Zhao 等^[31]采用 MD 方法研究发现单层 MoS₂ 在低于 40 K 的温度下受沿锯齿方向的拉伸会引发结构相变. 2016 年, Li 等^[32]研究了单层 MoS₂ 力学性能对温度和手性的依赖性并计算了相应条件下的热膨胀系数. 针对“双面神”单层 MoSSe 结构, Xiong 等^[33]则采用 MD 方法对其自发卷曲行为和结构的稳定性进行了机制研究. 近期, Yang 等^[34]对系列“双面神”过渡金属硫化物的各向异性力学行为也进行了分析.

另一方面, 大量研究工作已证明表面 (或边缘) 和晶界等缺陷对二维纳米材料的各类性质存在显著影响, 如石墨烯^[35]、h-BN^[36]、TMDCs^[37–39]. Shi 等^[21]采用第一性原理模拟方法研究了包括晶界在内的点、线缺陷对单层 MoSSe 结构催化性质的影响. Hao 等^[40]基于第一性原理模拟方法分析了边缘对层状 MoSSe 纳米带结构的力学和挠曲电性质的影响. 调研发现层状 MoSSe 是离子电池电极结构的重要备选材料之一, 在循环充放电过程中结构易遭到破坏进而引发短路等安全隐患. 注意到在大面积 MoSSe 层状电极结构生长制备过程中极易产生诸如晶界这样的缺陷, 对其储能容量和耐久性产生显著影响^[41,42]. 因此, 明晰晶界结构对其力学性质的影响机制对实现层状 MoSSe 在离子电池电极方面的成功应用极为关键.

本文拟采用分子动力学模拟方法针对单层 MoSSe 的力学性质进行系统的分析研究. 具体讨论不同手性、温度以及常见晶界结构存在时对 MoSSe 的力学性能的影响规律和内在变形破坏机制.

2 模型和方法

2.1 原子模型

如图 1 所示, 单层 MoSSe 呈现六方蜂窝形“夹

心三明治”原子结构. 与传统单层 MX₂ 不同的是, 中间 Mo 原子层分别被 Se 和 S 原子层上下包裹从而形成沿面外方向 (z) 的不对称结构. 参考相应多层结构的层间距, 本文将单层 MoSSe 结构的厚度设为 $\delta = 6.386$ Å. 计算模型尺寸一般为 $11.3 \text{ nm} \times 13.3 \text{ nm}$, 不同算例的总原子数约为 5000—8000 个. 本文所有模拟沿 x , y , z 三个方向上均设置周期性边界条件. 此处特别提出为了避免 z 方向出现由周期性边界条件引起的层间“假性”相互作用力, 在该方向预留了 4 nm 的真空层.

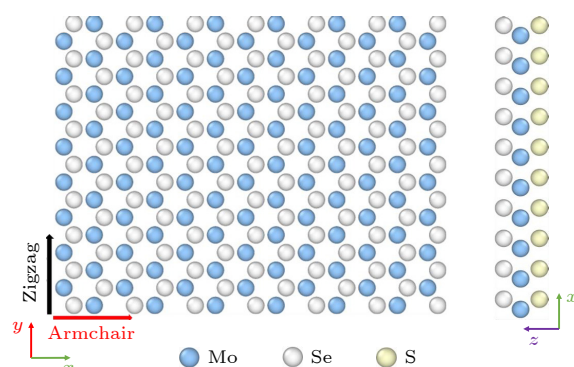


图 1 单层 MoSSe 的原子结构模型 (左侧为俯视图, 右侧为侧视图), 蓝色、淡灰色和淡黄色球分别代表钼 (Mo) 原子, 硒 (Se) 原子和硫 (S) 原子

Fig. 1. Top (left panel) and side views (right panel) of atomic structure of the Janus MoSSe monolayer. The blue, light gray and light yellow balls represent Mo, Se and S atoms, respectively.

2.2 模拟方法

本文的拉伸模拟试验均通过分子动力学开源仿真软件 LAMMPS 实施^[43], 原子结构模型和受载演变过程均通过 OVITO 软件进行观察^[44]. 模型中 S-Mo-Se 原子间的相互作用力采用 Jiang 等^[45,46]开发的经典 Stillinger-Weber (SW) 势函数进行描述. 该势函数已经被成功地应用于单层 MoX₂ 结构的力学行为分子动力学模拟研究^[32,33,47]. 本文所有稳定平衡的原子模型均在等温等压 (即 NPT , N , P 和 T 分别代表原子数, 压强和温度) 系综弛豫至少 30 ns 以上的条件下获取. 温度和压强均采用 Nose-Hoover 方法控制, 其中 T_{damp} 和 P_{damp} 参数分别设置为 1 ps 和 10 ps. 除应变率影响规律研究算例外, 拉伸模拟试验以 10^9 s^{-1} 的应变率分别沿扶手椅形 (armchair, AC) 和锯齿形 (zigzag, ZZ) 方向施加. 所有模拟的时间步长设置为 1 fs. 本文所得应力值根据维里应力 (Virial stress) 方法计算:

$$\sigma = - \left[\sum_{k=1}^n m_k v_{kx} v_{kx} + \sum_{k=1}^n r_{kx} f_{kx} \right] / (l_x l_y l_z), \quad (1)$$

式中 n 表示原子总数, m 为原子质量, v 和 f 分别位原子的速度和所受的力, 下标 k 表示原子序数, l_x, l_y, l_z 为模型拉伸时各方向的即时长度. 据此求出每个原子所受的应力并加和, 最后除以体积便得到维里应力. 应变 ε 定义为模拟盒子的单位长度改变量, 即 $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, 此处 l 为加载方向的即时长度, l_0 为模拟盒子的初始长度.

本文的第一性原理模拟计算采用 Quantum Espresso (<https://www.quantum-espresso.org/>)^[48] 开源软件包完成. 为避免周期性边界条件引起的不必要的相互作用, 所有模型在非周期方向设置了 20 Å 的真空层. 针对单胞计算, 倒格子空间布里渊区域的 k 点网格密度设置为 $12 \times 12 \times 1$. 平面波截断能设为 55 Ry, 电荷密度的截断势能设置为

350 Ry, 能量和作用力的收敛标准分别设置为 10^{-4} eV 和 0.02 eV/Å. 此处所有模拟参数均经过收敛性测试后选取确定.

3 模拟结果与讨论

3.1 完美单层 MoSSe 结构拉伸力学性质

图 2 给出了完美单层 MoSSe 在温度为 1—800 K 时沿 AC(图 2(a)) 和 ZZ(图 2(b)) 方向受拉伸作用的应力-应变曲线. 通过对应力-应变曲线线性阶段 (2% 应变内) 的拟合, 可得各温度条件下的杨氏模量. 如图 3(a) 所示, 沿两个加载方向所得杨氏模量均随温度升高而呈线性降低, 这与文献 [49] 的一些模拟工作结论类似. 根据单轴拉伸条件下应变能的定义 $U = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 V$, 杨氏模量可由 $E = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^2} \Big|_{\varepsilon=0}$ 计算而得, 很明显杨氏模量对体积的

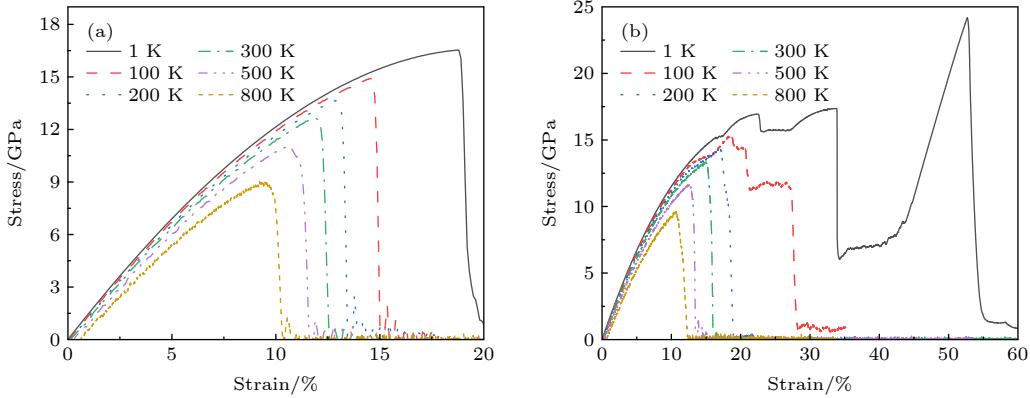


图 2 完美单层 MoSSe 在 1—800 K 温度下沿 (a) AC 向和 (b) ZZ 向受拉伸作用的应力-应变曲线

Fig. 2. Stress-strain curves for perfect Janus MoSSe monolayer subjected to uniaxial tension along AC and ZZ directions respectively, at temperatures between 1 and 800 K.

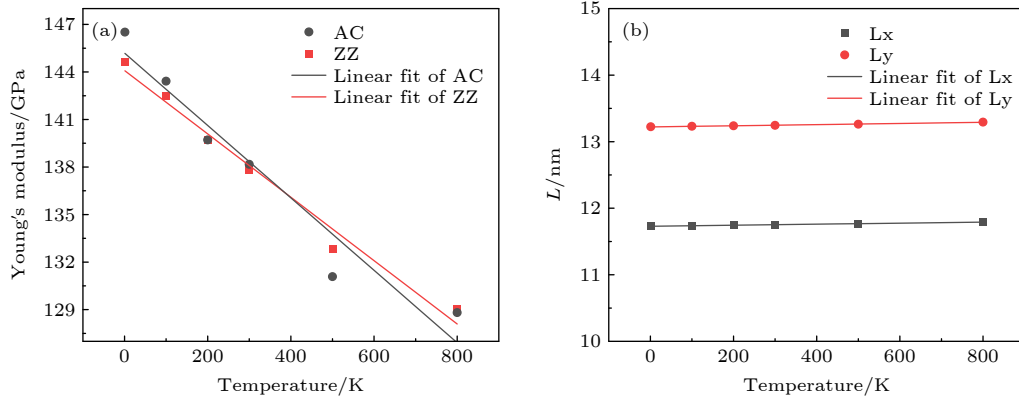


图 3 (a) 完美单层 MoSSe 结构的杨氏模量对温度的依赖规律; (b) 热膨胀系数的拟合

Fig. 3. (a) Temperature effect on Young's modulus of perfect Janus MoSSe monolayer under uniaxial tension along AC and ZZ directions, respectively; (b) thermal expansion coefficients.

变化有依赖性. 众所周知体积随温度改变按此式 ($V = V_0(1 + \alpha T)^3$) 规律变化, 此处 V , V_0 , α 和 T 分别代表变形后体积、初始体积、热膨胀系数和温度. 据此, 较易获得 $\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} = -3\alpha \frac{E}{1 + \alpha T} \approx -3\alpha E$, 即可看出杨氏模量随温度的依赖与热膨胀系数成正相关^[50]. 本文进一步拟合计算了完美单层 MoSSe 结构沿 AC 和 ZZ 两个方向的热膨胀系数 α (见图 3(b)), 分别为 0.0008 Å/K 和 0.0009 Å/K 且与文献^[32]报道的 MoS₂ 热膨胀系数较为接近. 通过对比上述杨氏模量对温度依赖规律的解析关系和由 MD 模拟结果直接拟合所得 (见图 3(a)), 发现解析与模拟结果可较好的吻合. 综合图 2 和图 3 的模拟结果可知单层 MoSSe 的力学性质呈现明显的各向异性特征. 值得注意的是, 从图 2(a) 所示应力-应变曲线可看出沿 AC 方向拉伸时, 当应力达到一峰值即强度极限时迅速下降, 表现为脆性断裂特征. 而从图 2(b) 可看出, 沿 ZZ 方向拉伸时, 应力-应变曲线呈现截然不同的两种趋势. 当温度较高时, 应力-应变曲线与沿 AC 方向拉伸模拟结果类似, 表现为脆性断裂的特征. 当温度较低时, 应力随应变均呈线性增长至一峰值后略微下降并在一定应变区间内小幅振荡, 总体表现为屈服特征. 达到一定应变值后, 应力继续呈线性上升直至更高的峰值后再次迅速下降. 该应力-应变行为与此前报道的单层 MoS₂ 沿 ZZ 方向受拉模拟结果类似^[31].

为明晰沿 AC 和 ZZ 两个方向受拉伸作用的应力-应变行为和相应的变形破坏机理, 本文进一步观察拉伸模拟试验中 MoSSe 原子结构的演化过程. 以 1 K 温度的模拟结果为例, 图 4 首先展示了

MoSSe 沿 AC 向受拉伸的应力-应变曲线, 可看出应力达到峰值即强度极限后骤降. 当应变达到 18.96% 左右, 结构内部某一位置沿载荷作用的垂直向 (即 ZZ 方向) 开始产生裂缝并快速沿该向扩展 (图 4(c)). 随着拉伸载荷的持续增大, 结构内部其他位置处沿 ZZ 向也产生裂缝并迅速扩展直至整个结构破坏 (图 4(d)). 从原子结构内的应力分布可看出, 裂缝源于应力较大区域并沿 ZZ 向扩展, 结构裂开后应力得到释放后降低.

类似仍以 1 K 温度模拟结果为例, 图 5 展示了单层 MoSSe 沿 ZZ 向受拉伸的应力-应变曲线. 如前所述, 该图展现出与沿 AC 方向受拉伸时截然不同的变化趋势. 为便于分析, 将整个应力-应变曲线分为 5 个阶段分别描述. 第 1 阶段应力与应变呈线性 (或近乎线性) 关系, 反映了材料处于线弹性变形阶段. 第 2 阶段应力略有下降并表现振荡变化, 表明结构呈现初始的屈服行为 (图 5(b)–(d)). 在第 3 阶段起始, 应力突降后依然保持明显的振荡行为, 观察原子结构发现原始的六方蜂窝相在此阶段逐渐向四方相转变, 直至完全形成四方相结构. 注意到相变过程中, 六方蜂窝相 MoSSe 中的 S 和 Se 原子层在拉伸作用下发生滑移运动至 Mo 原子正上 (下) 方重新成键, 从而形成四方相结构 (见图 5(a) 内嵌图). 随后进入第 4 阶段, 应力随应变再次呈线性增长. 此阶段可理解为新四方相结构在拉伸作用下的线弹性变形阶段, 整体来看 MoSSe 结构在相变过程中得到进一步强化. 取第 4 阶段的 2% 应变区间内的应力-应变数据进行拟合, 可得新四方相的杨氏模量为 184 GPa, 该值约为原始六方蜂窝相杨氏模量的 1.3 倍. 继续加载后应力-应变关系进入第 5 阶段, 此阶段新四方相结构内

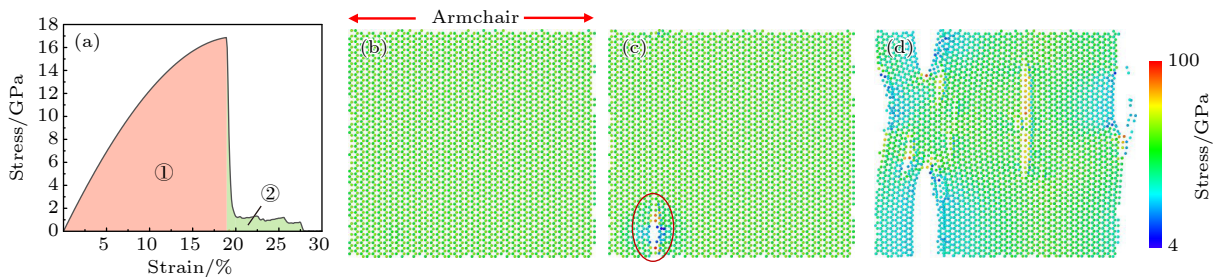


图 4 (a) 完美单层 MoSSe 在 1 K 温度下沿 AC 向受拉的应力-应变曲线, 以及 (b) 18.96%, (c) 18.97% 和 (d) 19.16% 应变状态下的原子结构演变与应力分布图

Fig. 4. (a) Stress-strain curve for perfect Janus MoSSe monolayer under tension along AC direction at 1 K; atomic snapshot and associated stress distribution under each strain state of (b) 18.96%, (c) 18.97%, and (d) 19.16%.

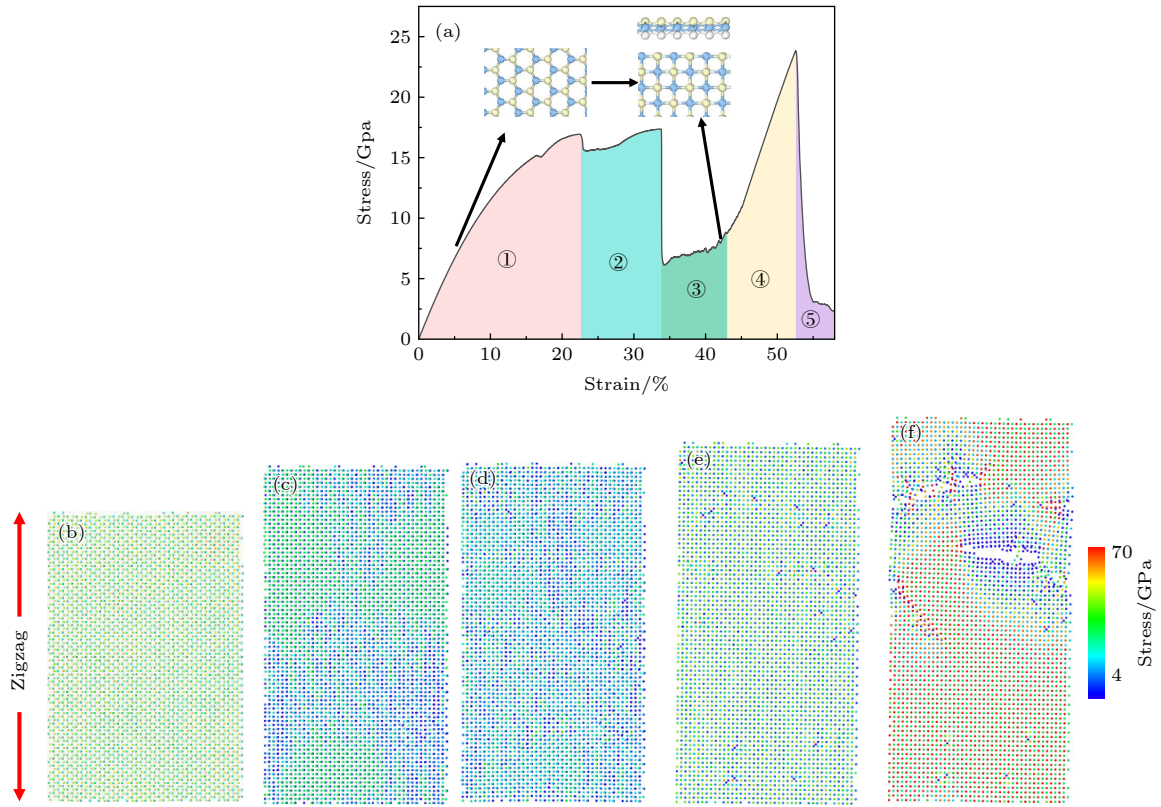


图 5 单层 MoSSe 在 1 K 温度下沿 ZZ 向受拉伸作用应力-应变曲线 (a), 以及 (b) 22.4%, (c) 33.9%, (d) 35.0%, (e) 44.0% 和 (f) 53.0% 应变状态下的原子结构与相应的应力分布图

Fig. 5. (a) Stress-strain curve for perfect Janus MoSSe monolayer under tension along ZZ direction at 1 K; atomic snapshot and associated stress distribution under strain states of (b) 22.4%; (c) 33.9%; (d) 35.0%; (e) 44.0% and (f) 53.0%.

部沿约 45° 方向或垂直向产生裂缝, 并逐渐扩展直至破坏 (图 5(f)), 总体仍然表现为脆性断裂行为. 由于六方蜂窝相向四方相的转变, MoSSe 结构展示出更高的强度极限. 进一步通过单胞计算表明四方相具有负的结合能, 且比六方蜂窝相的势能高出 1.1 eV/atom, 这暗示着两相的 MoSSe 结构均可能存在, 但四方相属于亚稳态.

为更好地证实低温下沿锯齿向受拉时的相变行为, 本文采用第一性原理模拟计算分别对沿扶手椅方向和锯齿形方向受拉伸作用下的六方蜂窝相 MoSSe 结构做了优化. 以几种大小应变状态为例展示. 如图 6 所示, 观察发现沿 AC 向的拉伸应变提升至结构破坏仍无相变发生, 而沿 ZZ 向在约 47.5% 拉伸应变状态下, 能量最低所对应的结构为四方相. 值得指出的是第一性原理计算方法所得相变状态的应变大小比 MD 方法的略大且最终四方相结构略有区别, 这可归因于第一性原理计算仅是 0 K 温度下静态的能量优化, 而 MD 模拟是在 1 K 温度和高应变率的条件下执行.

当温度高于 100 K 时, 沿锯齿形方向的拉伸应力-应变行为的表现与沿扶手椅方向类似. 以室温 300 K 为例 (图 7), 在第 1 阶段应力随应变先呈线性增加至强度极限, 当应变达约 14.8% 即进入第 2 阶段时, 结构内局部产生微小裂缝 (图 7(c)), 并迅速扩展从而导致应力释放迅速下降, 总体表现为脆性断裂特征. 注意到此处应力下降在小量的应变区间内完成而非直接骤降 (图 7(a)).

图 8 所示为不同温度下沿两个手性方向受拉伸作用所获得的强度极限和极限应变. 从图 8 可看出, 随着温度的升高, 沿 AC 和 ZZ 两个方向的强度极限和极限应变均呈下降趋势, 且沿 ZZ 向的均高于沿 AC 向的值. 需指出的是由于低温区间沿 ZZ 向受拉伸而发生相变, 其强度和极限应变远高于沿 AC 向的值, 而在高温区间内两者差距缩小甚至近乎相等. 沿两向受拉伸均表现为脆性断裂, 因此极限应变取值为断裂应变. 综合杨氏模量、强度极限和极限应变随温度的变化趋势可以看出单层 MoSSe 的各向异性在高温时减弱甚至消失.

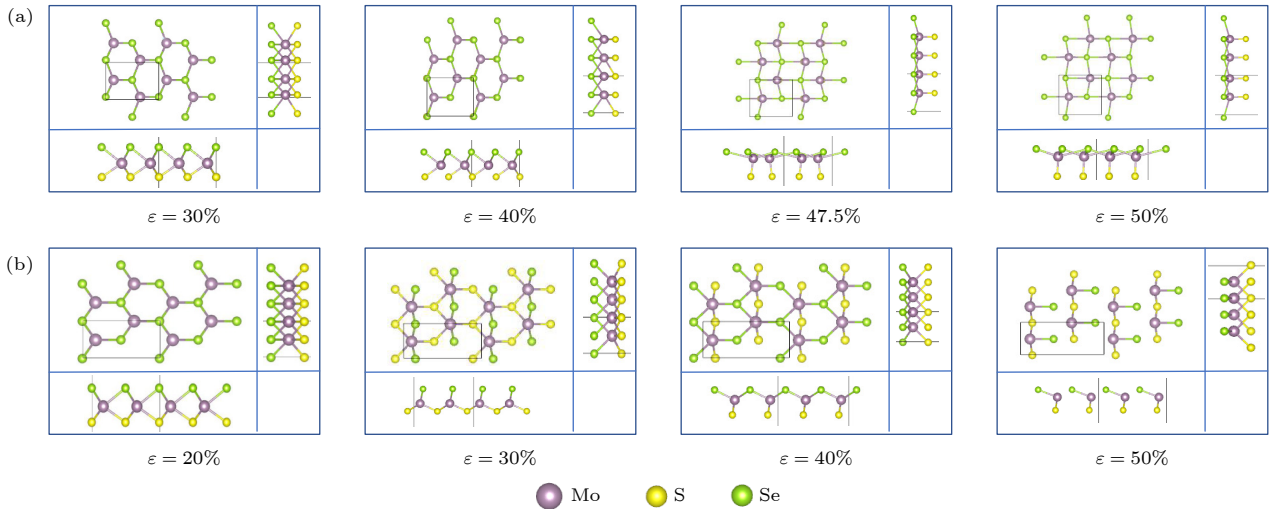


图 6 (a) 沿锯齿形向受单轴拉伸作用下对应的最优结构; 此处仅展示相变前后几种应变状态所对应的结构 (b) 沿扶手椅向受单轴拉伸作用下对应的最优结构

Fig. 6. Taking a few snapshots of MoSSe monolayer under uniaxial strain states as examples: (a) Relaxed structures under uniaxial strain along zigzag direction before and after phase transition; (b) relaxed structures under uniaxial strain along armchair direction.

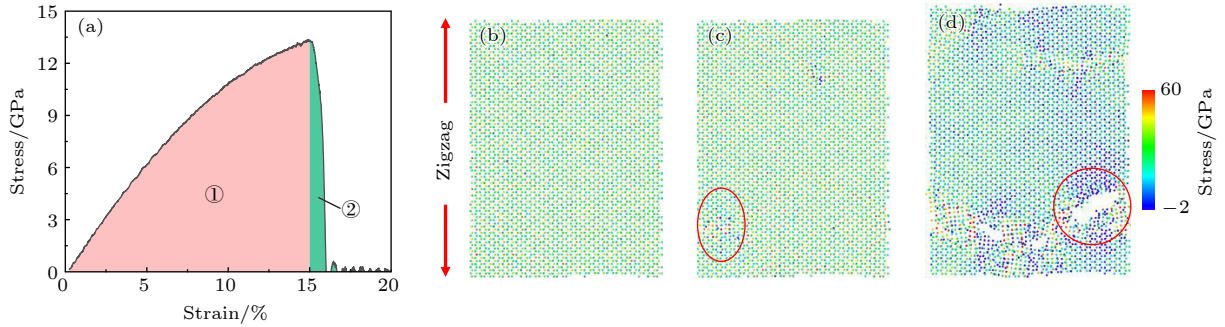


图 7 (a) 300 K 温度下沿锯齿形向受拉伸作用应力-应变曲线和对应特殊应变状态下 (14.7%, 14.8% 和 15.5%) 的原子构型图 (b)–(d)

Fig. 7. (a) Stress-strain curve of MoSSe monolayer when subjected to tension along ZZ direction at 300 K and associated snapshots at strains of (b) 14.7%, (c) 14.8 % and (d) 15.5%.

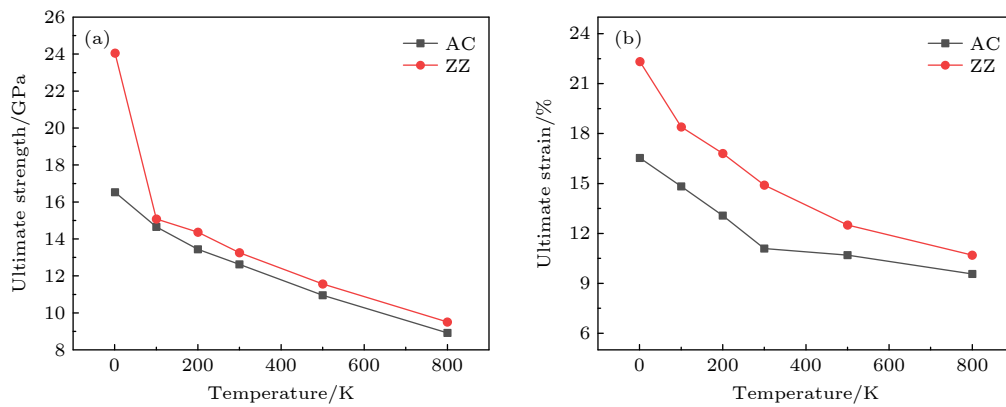


图 8 完美单层 MoSSe 沿 AC 和 ZZ 方向在拉伸作用下随温度的变化趋势 (a) 强度极限; (b) 极限应变

Fig. 8. Perfect Janus MoSSe monolayer under uniaxial tension along both AC and ZZ directions at various temperatures: (a) The ultimate strength; (b) ultimate strain.

为了更好地理解“双面神”MoSSe 与本征 MoS₂ 对称结构力学响应的异同点, 本文基于有限尺寸样

品 (12 nm×13 nm) 分别采用 MD 模拟进行热力学弛豫平衡研究. 如图 9 所示, 以 1 K 为例, 本文观

察到 MoSSe 在 MD 恒温弛豫至平衡的过程中发生了自 Se-面向 S-面挠度为 z 的自发弯曲. 该现象是由于 Se-Mo 与 S-Mo 之间键长的差异引起, 即内应变诱发. 而 MoS₂ 为上下对称结构, 此内应变消失. 实际上类似现象在第一性原理计算工作^[40] 也被报道过. 为证实确是内应变导致的自发弯曲, 本文将部分 Se 原子去除从而形成空位缺陷以释放部分内应变. 如图 9(b) 和 (c) 所示, 随着被去除 Se 原子比例的增大, 被释放的内应变增大从而观察到挠度降低且结构变的更为平缓. 释放内应变的另一种方式是将 Se 原子替换为 S 原子, 从而降低结构的不对称性, 如图 9(d) 和 (e) 所示, 随着被替换的 Se

原子比例增至 100%(即形成了 MoS₂ 对称结构), 挠度显著降低直至平整. 图 10 展示了有限尺寸的 MoSSe(a) 和 MoS₂(b) 结构相较于各自无限大完美结构的变形, 为方便观察, 此处原子构型仅展示了一半宽度, 另一半与所展示的呈镜像对称. 以 Mo 原子层为例, MoSSe 结构中沿 x 和 z 向均显示较大位移而同等条件下 MoS₂ 结构无任何位移. 需强调的是上述算例均在 1 K 温度下执行, 一定程度已经消弱了温度引起的热振动效应, 因此所得结果可有效验证此类“双面神”单层结构内部的内应变是自发弯曲行为的重要诱因.

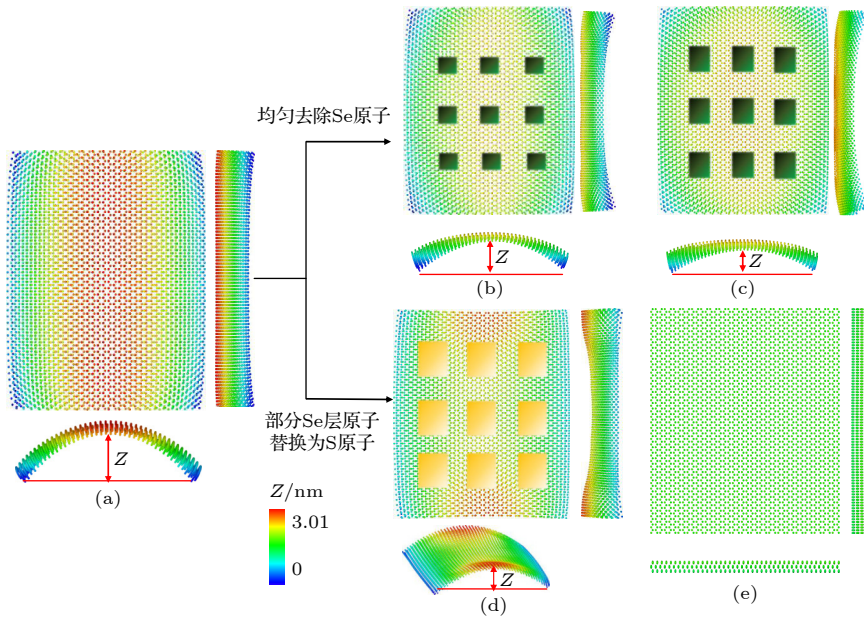


图 9 1 K 温度下 (a) 完美单层 MoSSe 结构, (b) 10% 的 Se 原子被去除, (c) 20% 的 Se 原子被去除, (d) 50% 的 Se 原子被替换为 S 原子和 (e) 全部 Se 原子被 S 原子替换即本征对称 MoS₂, 经过 400 ps 的弛豫平衡后原子形貌

Fig. 9. Atomic snapshots of (a) perfect MoSSe monolayer, (b) 10% Se atoms removed, (c) 20% Se atoms removed, (d) 50% Se atoms replaced by S atoms and (e) 100% Se atoms replaced by S atoms, i.e. MoS₂ monolayer, after 400 ps equilibrium simulation time at 1 K.

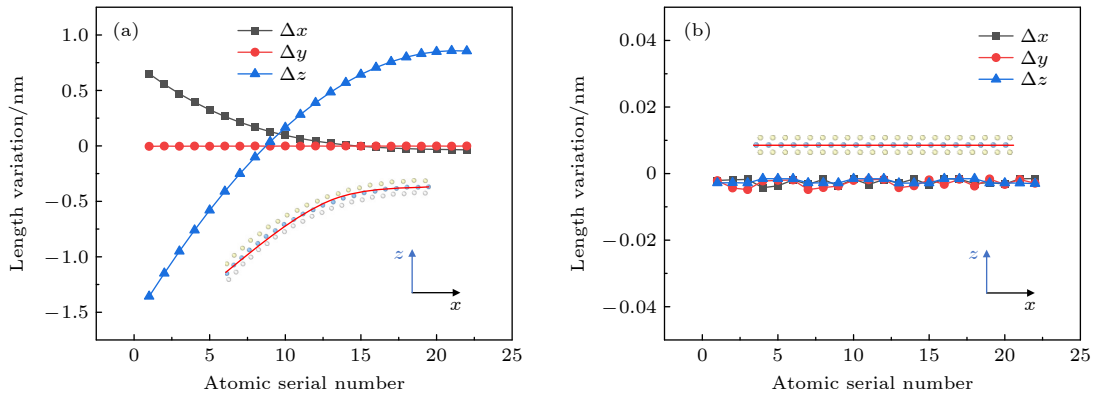


图 10 1 K 温度下 (a) 完美单层 MoSSe 结构; (b) 单层 MoS₂ 结构经过 400 ps 弛豫平衡后变形的计算

Fig. 10. The deformations of (a) perfect MoSSe monolayer and (b) perfect MoS₂ monolayer calculated after equilibrium simulation time of 400 ps at 1 K.

3.2 含晶界单层 MoSSe 结构拉伸力学性质

受文献 [51] 中 MX_2 晶界结构的启发, 本文构造了含镜像对称 (倾斜角分别为 5.0° , 13.2° , 16.4° 和 21.8°) 和非对称 (倾斜角分别为 32.2° , 38.2° , 49.6° 和 54.3°) 晶界的单层 MoSSe 原子模型, 部分模型示意如图 11 所示, 为便于观察, 晶界结构已分别用红色 (代表晶界处 M-M 键) 和紫色 (代表晶界处 X-Y 键) 阴影环圈标记, 晶界间宽度和晶界角度也已标出. 此处仅以 5 种晶界举例. 从原子结构图可看出, 小角度晶界结构更偏向于完美结构中 AC 向而大角度则偏向于完美结构中的 ZZ 向. 每种晶界结构对应的晶界间宽度分别用 lx_1 , lx_2 , lx_3 , lx_4 和 lx_5 等表示. 此处需特别指出针对含晶界 MoSSe 结构的拉伸模拟试验中, 载荷均沿平行于晶界方向施加. 与完美 MoSSe 结构不同的是, 热力学弛豫过程中发现当温度高于 500 K 时含晶界单层结构不能稳定存在, 因此针对含晶界结构的拉伸模拟试验均在 500 K 以下展开. 同时在恒温弛豫过程中注意到温度较高时沿晶界处易产生局部屈曲的现象, 而未见于低温模拟的过程中, 此类现象在含晶界石墨烯的 MD 模拟中也被报道过 [34].

与完美单层结构表征不同的是, 1—500 K 温度内含晶界结构在拉伸作用过程中未观察到整体六方蜂窝相向四方相的相变, 其应力-应变曲线如图 12(a)—(h) 所示. 当应力达到相应模型的强度极限后, 在结构内部靠近晶界处首先产生裂缝并迅速扩展至整个结构直至断裂 (图 13), 沿晶界处应力值明显高于其他位置. 另一方面, 观察到低温条件下 (如 1 K) 锯齿形偏向晶界结构受拉伸时有局部相变的现象, 以图 13 内嵌图为例, 在晶界之间的局部位置可看到四方相结构的存在.

与完美结构受拉伸作用模拟结果类似, 8 种含晶界 MoSSe 单层结构和的杨氏模量随温度升高而降低 (见图 14). 此处所有算例的晶界间宽度 l_x 一致采用约 7 nm, 从而可以避免引入温度以外的其他因素影响. 为了对比分析, 同时将完美结构沿 AC 和 ZZ 向拉伸作用下杨氏模量随温度的变化趋势也一并展示. 在相同温度下, 含晶界结构比完美结构展示出更高的杨氏模量, 其中含 5° 倾斜角的晶界结构获最大值. 如图 15 所示, 所有含晶界结构的强度极限和极限应变均随温度升高而降低, 低温区间的变化趋势较高温区间更为陡峭. 以上结果

充分证明了温度对含晶界结构的力学性能也具有较明显的影响.

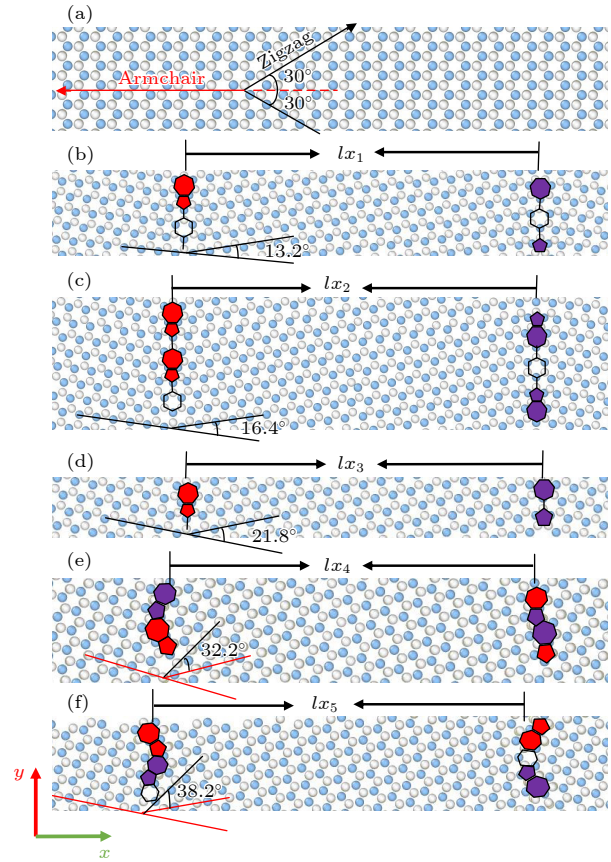


图 11 (a) 扶手椅形方向 (0°)、锯齿形方向 (60°) 和晶界倾斜角度定义示意图; 3 种含镜像对称晶界的单层 MoSSe 结构 (b) 晶界倾斜角为 13.2° ; (c) 晶界倾斜角为 16.4° ; (d) 晶界倾斜角 21.8° ; 两种非镜像对称晶界的 MoSSe (e) 晶界倾斜角为 32.2° ; (f) 晶界倾斜角为 38.2°

Fig. 11. (a) Definition diagram of armchair (0°), zigzag (60°) directions and other tilt angles; grain boundary structures with tilt angles (b) 13.2° , (c) 16.4° , (d) 21.8° , (e) 32.2° and (f) 38.2° .

为了更加深入地研究晶界结构对 MoSSe 力学性能的影响, 还设计了不同晶界宽度的模型并以 1 K 为例展开了拉伸模拟. 如图 16 所示, 对所有含晶界结构的 MoSSe 模型, 杨氏模量随着晶界宽度的增大而总体呈降低趋势, 晶界宽度较小时变化趋势比较明显而宽度较大时变化趋势相对平缓. 含晶界结构的杨氏模量均高于完美结构, 这与前述温度效应时的结论一致. 如图 17 所示, 强度极限和极限应变随晶界间宽度增加总体呈下降趋势. 大部分晶界结构的强度极限和极限应变变化较缓, 然而也存在少量晶界结构表现出相对较大的波动. 以上观察证实了晶界宽度对层状 MoSSe 力学性能有显著影响.

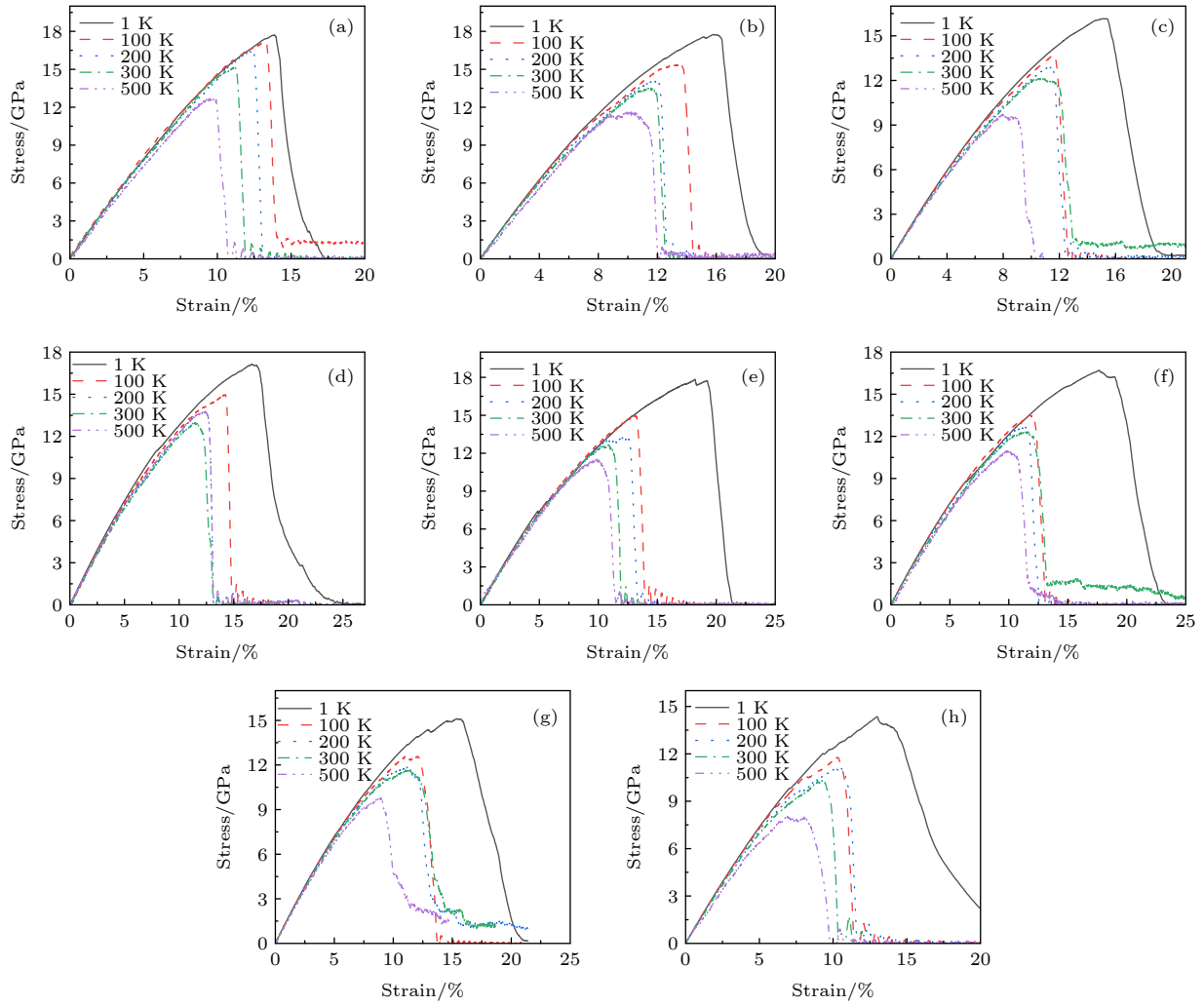


图 12 不同温度下 4 种镜像对称晶界 MoSSe (a) 倾斜角为 5.0° , (b) 倾斜角为 13.2° , (c) 倾斜角为 16.8° 和 (d) 倾斜角为 21.8° ; 4 种镜像非对称晶界 MoSSe (e) 倾斜角为 32.2° , (f) 倾斜角为 38.2° , (g) 倾斜角为 49.6° 和 (h) 倾斜角为 54.3° 的应力-应变曲线
Fig. 12. Stress-strain curves for Janus MoSSe monolayer with four kinds of symmetric grain boundaries with tilt angles of (a) 5.0° , (b) 13.2° , (c) 16.8° and (d) 21.8° , and four kinds of asymmetric grain boundaries with tilt angles of (e) 32.2° , (f) 38.2° , (g) 49.6° and (h) 54.3° at various temperatures.

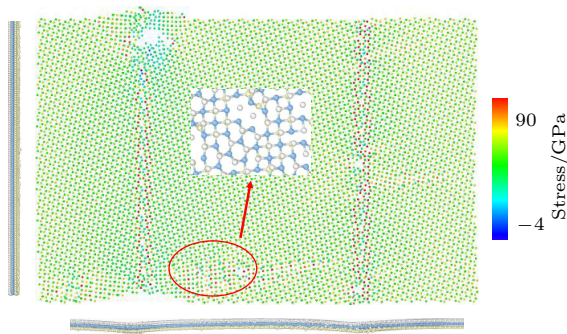


图 13 晶界间宽度为 15 nm, 倾斜角度为 38.2° 的结构受 20% 拉伸应变模拟时刻的原子结构

Fig. 13. Snapshot of Janus MoSSe monolayer with GB of tilt angle of 38.2° and width of 15 nm when subjected to 20% strain.

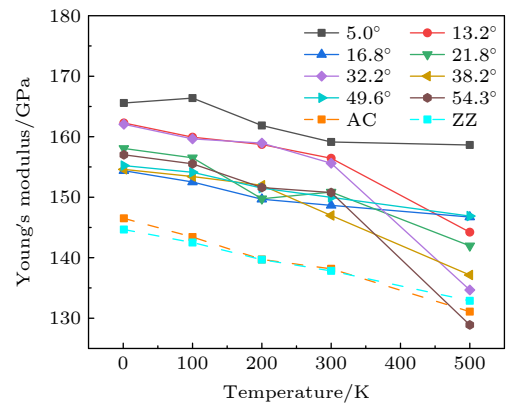


图 14 含不同晶界结构的单层 MoSSe 杨氏模量对温度的依赖性

Fig. 14. The temperature effect on Young's modulus of Janus MoSSe monolayer with various grain boundaries.

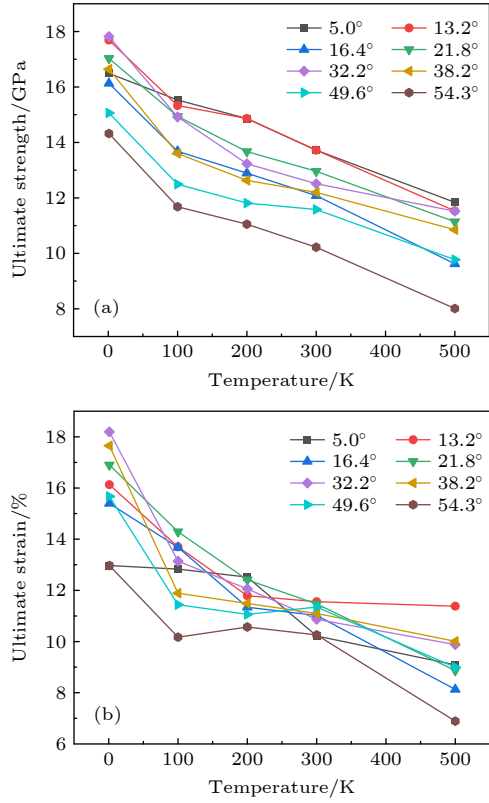


图 15 含不同晶界结构的单层 MoSSe 的 (a) 强度极限、(b) 极限应变对温度的依赖性

Fig. 15. The temperature effect on Janus MoSSe monolayer with various grain boundaries: (a) Ultimate strength; (b) ultimate strain.

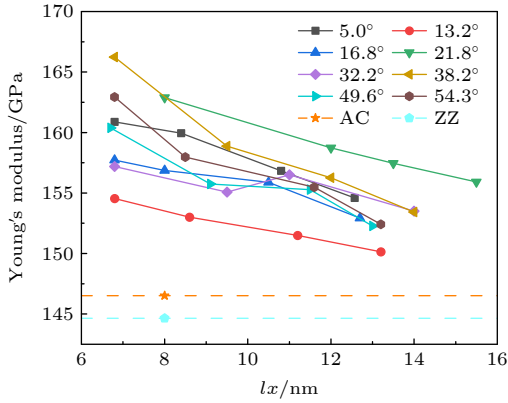


图 16 1 K 温度下含晶界单层 MoSSe 结构的杨氏模量对晶界宽度的依赖性

Fig. 16. The effect of grain's width on Young's modulus of Janus MoSSe monolayer with various grain boundaries at 1 K.

如图 18(a) 所示, 以 1 K 和 300 K 温度下宽度约为 11 nm 的晶界模型为例, 研究发现对于小晶界角度 (即扶手椅偏向) 晶界结构, 杨氏模量随着晶界角度增大而增大, 而针对大晶界角度 (即锯齿

形偏向) 晶界结构呈现相反的趋势. 其次, 强度极限在两种构形偏向结构中随晶界角度的增大均呈现下降趋势. 除个别晶界结构外, 1 K 温度下的杨氏模量和强度极限均高于 300 K 温度下的值. 此外, 从极限应变来看 (见图 18(b)), 两个温度下变化不大且 1 K 温度下的值高于 300 K. 由于 1 K 温度下完美结构沿锯齿形向 (60°) 受拉伸时产生相变, 因此该情形下杨氏模量、强度极限和极限应变明显高于其他角度.

最后, 为探讨应变率对 MoSSe 力学性质表征的影响, 本文选择了 1 K (或 4.2 K) 和 300 K 温度下沿 AC 向和 ZZ 向受拉伸作用的完美模型 (此处以 ZZ 向拉伸为例) 和含晶界模型 (此处以 32.2° 晶界为例) 分别进行比较. 应变率分别设为 1×10^8 , 5×10^8 和 $1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 其他计算参数与前述算例一致. 如图 19 所示, 在考虑的应变率范围内, 杨氏模量所受影响可忽略. 然而强度极限和极限应变随应变率的提升略有增大.

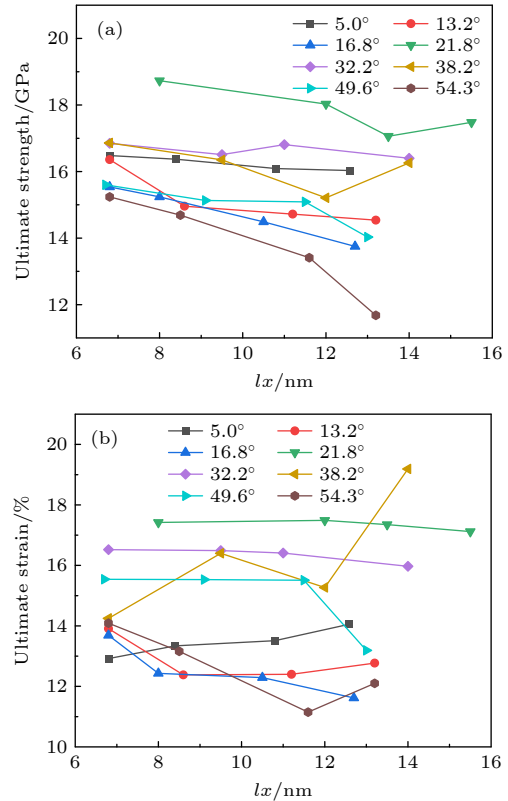


图 17 1 K 温度下含晶界单层 MoSSe 结构的 (a) 强度极限、(b) 极限应变对晶界宽度的依赖性

Fig. 17. The dependence on grain width of Janus MoSSe monolayer with various grain boundaries at 1 K: (a) Ultimate strength; (b) ultimate strain.

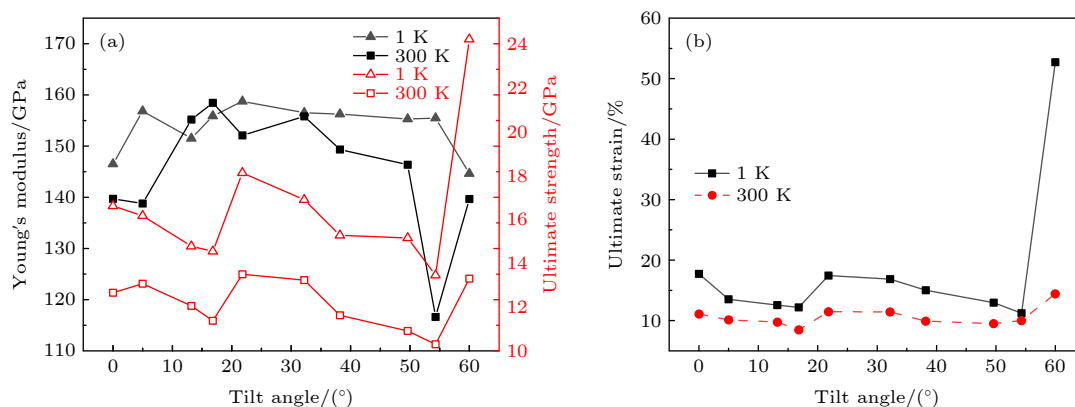


图 18 (a) 杨氏模量和强度极限与 (b) 极限应变随晶界角度的变化趋势

Fig. 18. The dependence of (a) Young's modulus, ultimate strength and (b) ultimate strain on the tilt angles.

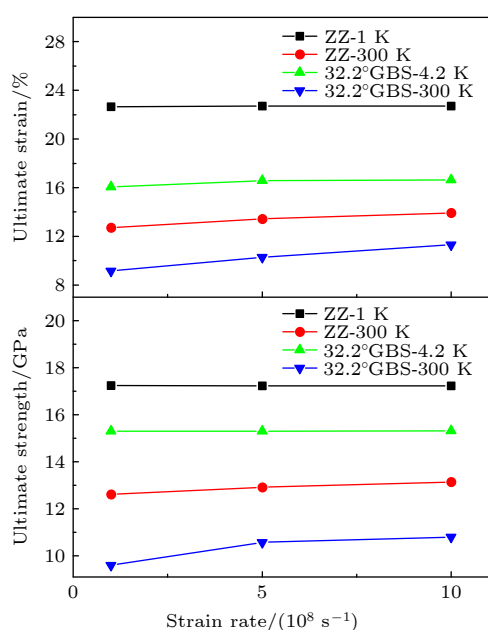


图 19 极限应变 (上图) 和强度极限 (下图) 对应变率的依赖性

Fig. 19. The dependence of ultimate strength (upper) and ultimate strain (lower) on strain rates.

4 结 论

本文采用经典分子动力学模拟方法对完美和含常见晶界的单层 MoSSe 结构进行了拉伸作用模拟, 系统研究了作用方向、温度、应变率及晶界倾斜角度等因素对其力学性能的影响, 具体得到如下结论:

1) 在完美单层 MoSSe 结构的拉伸模拟中, 沿扶手椅方向拉伸时表现为脆性断裂, 其杨氏模量、强度极限与极限应变均随温度的升高而降低. 低温区间内强度极限和极限应变下降趋势更为陡峭.

2) 温度低于 100 K 时, 沿锯齿形方向受拉伸作用的 MoSSe 发生相变, 由蜂窝六环相向四方相转变. 相变完成后 MoSSe 得到强化, 拟合发现四方相结构弹性模量约为原蜂窝相的 1.3 倍. 当温度高于 100 K 时沿锯齿向力学行为则类似于扶手椅向, 表现为脆性断裂.

3) 对含 4 种对称晶界和 4 种非对称晶界单层 MoSSe 结构进行拉伸模拟可知 (以 1 K 与 300 K 为例), 完美结构沿锯齿向获得相对较高的强度极限和极限应变. 温度、晶界宽度和晶界倾斜角度对含晶界结构的力学性质有显著影响.

4) 无论是完美模型还是含晶界 MoSSe 单层结构, 应变率对其杨氏模量影响几乎可忽略, 然而对强度极限和极限应变有明显影响.

参考文献

- [1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [2] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [3] Avouris P, Dimitrakopoulos C 2012 *Mater. Today* **15** 86
- [4] Akinwande D, Brennan C J, Bunch J S, Egberts P, Felts J R, Gao H J, Huang R, Kim J S, Li T, Li Y, Liechti K M, Lu N S, Park H S, Reed E J, Wang P, Yakobson B I, Zhang T, Zhang Y W, Zhou Y, Zhu Y 2017 *Extreme Mech. Lett.* **13** 42
- [5] Molle A, Grazianetti C, Tao L, Taneja D, Alam M H, Akinwande D 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6370
- [6] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [7] Zhang K L, Feng Y L, Wang F, Yang Z C, Wang J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 11992
- [8] Wyatt B C, Rosenkranz A, Anasori B 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007973
- [9] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nature Rev. Mater.* **2** 17033
- [10] Wang H T, Yuan H T, Hong S S, Li Y B, Cui Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2664

- [11] Huang H H, Fan X F, Singh D J, Zheng W T 2020 *Nanoscale* **12** 1247
- [12] Chen H J, Chen C Z, Li Y, Fang X W 2016 *J. Semicond.* **37** 114004
- [13] Shen Y, Tian H, Ren T L 2022 *J. Semicond.* **43** 082002
- [14] Lu A Y, Zhu H Y, Xiao J, Chu C P, Han Y M, Chiu M H, Cheng C C, Yang C W, Wei K H, Yang Y M, Wang Y, Sokaras D, Nordlund D, Yang P D, Muller D A, Chou M Y, Zhang X, Li L J 2017 *Nat. Nanotech.* **12** 744
- [15] Zhang J, Jia S, Kholmanov I, Dong L, Er D Q, Chen W B, Guo H, Jin Z H, Shenoy V B, Shi L, Lou J 2017 *ACS Nano* **11** 8192
- [16] Hu T, Jia F H, Zhao G D, Wu J Y, Stroppa A, Ren W 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235404
- [17] Zhang L, Xia Y, Li X D, Li L Y, Fu X, Cheng J J, Pan R K 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 230902
- [18] Wang P, Zong Y X, Wen H Y, Xia J B, Wei Z M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 026801 (in Chinese) [王盼, 宗易昕, 文宏玉, 夏建白, 魏钟鸣 2021 物理学报 **70** 026801]
- [19] Cheng Y C, Zhu Z Y, Tahir M, Schwingenschlogl U 2013 *Europhys. Lett.* **102** 57001
- [20] Xia C X, Xiong W Q, Du J, Wang T X, Peng Y T, Li J B 2018 *Phys. Rev. B* **98** 165424
- [21] Shi W W, Li G Q, Wang Z G 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12261
- [22] Guan S S, Ke S S, Yu F F, Deng H X, Guo Y, Lu H F 2019 *Appl. Sur. Sci.* **496** 143692
- [23] Dong L, Lou J, Shenoy V B 2017 *ACS Nano* **11** 8242
- [24] Javvaji B, He B, Zhuang X Y, Park S H 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 125402
- [25] Li R P, Cheng Y C, Huang W 2018 *Small* **14** 1802091
- [26] Ji Y J, Yang M Y, Lin H P, Hou T J, Wang L, Li Y Y, Lee S T 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 3123
- [27] Cai H F, Gao Y F, Gao H J, Guo W L 2019 *Nano Energy* **56** 33
- [28] Thanh V V, Van N D, Truong D V, Saito R, Hung N T 2020 *Appl. Surf. Sci.* **526** 146730
- [29] Han T W, He P F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3408 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞 2010 物理学报 **59** 3408]
- [30] 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]
- [31] Zhao J H, Kou L Z, Jiang J W, Rabczuk T 2014 *Nanotechnology* **25** 295701
- [32] Li M L, Wan Y L, Hu J Y, Wang W D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 176201 (in Chinese) [李明林, 万亚玲, 胡建玥, 王卫东 2016 物理学报 **65** 176201]
- [33] Xiong Q L, Zhou J L, Zhang J, Kitamura T, Li Z H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 20988
- [34] Yang F, Shang J, Kou L Z, Li C, Deng Z C 2022 *Nanomaterials* **12** 1910
- [35] Fox A, Ray U, Li T 2019 *Carbon* **142** 388
- [36] Gibb A L, Alem N, Chen J H, Erickson K J, Ciston J, Gautam A, Linck M, Zettl A 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 6758
- [37] Zou X L, Liu Y Y, Yakobson B I 2013 *Nano Lett.* **13** 253
- [38] Liang Q J, Zhang Q, Zhao X X, Liu M Z, Wee A T S 2021 *ACS Nano* **15** 2165
- [39] Shao Y F, Meng F S, Li J H, Zhao X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 8 (in Chinese) [邵宇飞, 孟凡顺, 李久会, 赵星 2019 物理学报 **68** 8]
- [40] Hao W J, Wu Z G, Li X B, Pu Y X 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 185101
- [41] Khossossi N, Singh D, Ainane A, Ahuja R 2020 *Chem. Asian J.* **15** 3390
- [42] Barik G, Pal S 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 21852
- [43] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [44] Stukowski A 2010 *Model. Simul. Mater. Sc.* **18** 015012
- [45] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 064307
- [46] Jiang J W, Zhou Y P 2017 arXiv: 1704.03147 [cond-mat.mtrl-sci]
- [47] Han Y K, Chen P J, Zhang C, Dong J W, Liu H 2021 *Comput. Mater. Sci.* **188** 110188
- [48] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, De Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys. Condens. Matter.* **21** 395502
- [49] Lukyanov S I, Bandura A V, Evarestov R A 2016 *RSC Adv.* **6** 16037
- [50] Tan Y Y, Yu H, Huang Q A, Liu T Q 2007 *Chin. J. Electron.* **30** 755 (in Chinese) [谭一云, 于虹, 黄庆安, 刘同庆 2007 电子器件 **30** 755]
- [51] Yang L, Liu J J, Lin Y W, Xu K, Cao X Z, Zhang Z S, Wu J Y 2021 *Chem. Mater.* **33** 8758

Molecular dynamics simulation study on mechanical properties of Janus MoSSe monolayer^{*}

Zhang Yu-Hang Li Xiao-Bao[†] Zhan Chun-Xiao
Wang Mei-Qin Pu Yu-Xue

(*School of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

(Received 17 September 2022; revised manuscript received 28 November 2022)

Abstract

This work systematically studies the mechanical responses of a novel semiconducting Janus MoSSe monolayer subjected to uniaxial tensile loadings by molecular dynamics simulations. It is found that the Janus MoSSe monolayer shows clearly anisotropic responses along armchair direction and the zigzag direction. The phase transition behavior is observed when the Janus MoSSe monolayer is under the action of tension along the zigzag direction at temperatures below 100 K, while it does not exist in any other conditions. The Young's modulus, ultimate strength and ultimate strain decrease with temperature increasing. Particularly, the ductile-to-brittle fracture behavior is observed when uniaxial tension is applied along the zigzag direction depending on temperatures. The underline fracture mechanism is analyzed. Moreover, mechanical properties of Janus MoSSe monolayer with various grain boundaries are also carefully explored. It is found that the ultimate strength and ultimate strain depend more sensitively on narrow grains than on those wider ones. The crack is initialized near the grain boundaries and propagates along the direction almost perpendicular to the grain boundaries. The findings of this work may shed light on design and optimization of nanoscale electronic devices based on the Janus MoSSe monolayers.

Keywords: Janus MoSSe monolayer, mechanical properties, grain boundaries, molecular dynamics simulations

PACS: 62.25.-g, 62.23.Kn, 62.20.mm, 61.72.Mm

DOI: 10.7498/aps.72.20221815

^{*} Project supported by the Anhui Provincial Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2208085MA17, 2208085ME129), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. PA2021KCPY0029).

[†] Corresponding author. E-mail: xiaobaoli@hfut.edu.cn

单层MoSSe力学性质的分子动力学模拟研究

张宇航 李孝宝 詹春晓 王美芹 浦玉学

Molecular dynamics simulation study on mechanical properties of Janus MoSSe monolayer

Zhang Yu-Hang Li Xiao-Bao Zhan Chun-Xiao Wang Mei-Qin Pu Yu-Xue

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 046201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221815

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221815>

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

氦泡在bcc钨中晶界处成核长大的分子动力学模拟

The nucleation and growth of Helium bubbles at grain boundaries of bcc tungsten: a molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191069>

分子动力学模拟研究孪晶界对单层二硫化钼拉伸行为的影响

Molecular dynamics simulations for tensile behaviors of mono-layer MoS₂ with twin boundary

物理学报. 2019, 68(21): 216201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182125>

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>

U_{1-x}Th_xO₂混合燃料力学性能的分子动力学模拟

Effects of Th doping on mechanical properties of U_{1-x}Th_xO₂: An atomistic simulation

物理学报. 2021, 70(12): 122801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202239>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

Re对Ni₃Al微观结构及力学性质影响的第一原理研究

First-principles study on effect of Re on micro structure and mechanical properties of Ni₃Al intermetallics

物理学报. 2020, 69(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200097>