

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 538.9

Алексеев
Алексей Юрьевич

Фононные свойства двумерных кристаллов

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 01 «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Научный руководитель
Борисенко Виктор Евгеньевич
д. ф.-м. н., профессор

Минск, 2018

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

В 2005 году экспериментально была доказана стабильность двумерных кристаллов, представляющих собой один отдельный моноатомный или мономолекулярный слой (монослой) объёмного слоистого кристалла. Наиболее примечательным из них был графен – один моноатомный слой графита, имеющий нулевую запрещённую зону и носители заряда с нулевой эффективной массой. Выдающиеся свойства графена обусловили резкое увеличение работ по изучению свойств, получению и применению графена, в частности, и двумерных кристаллов, в целом. На данный момент известно большое количество соединений, для которых существуют стабильные двумерные полиморфные модификации, причём многие из них не имеют объёмного слоистого аналога, где монослои связаны друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Фононные свойства кристаллов, наравне с электронными, имеют ключевое значение в определении большого спектра макроскопических и микроскопических характеристик кристаллов. Фононы – квазичастицы, которые являются квантом коллективных колебаний периодической решётки ионов (или атомных остовов). Их собственные свойства определяют ряд термодинамических (стабильность решётки, статистическая сумма, энтропия решётки и др.) и механических (скорость звука в кристалле, упругие постоянные и др.) характеристик при температуре абсолютного нуля. Взаимодействие фононов друг с другом и с другими частицами (главным образом с носителями заряда) имеет решающее значение для огромного спектра явлений, включая тепловое расширение, конечную теплопроводность и электропроводность, комбинационное и инфракрасное рассеяние, изменение термодинамических и механических характеристик при температурах, отличных от абсолютного нуля и др.

Методы моделирования из первых принципов являются важным инструментом при теоретическом исследовании свойств кристаллов и явлений, протекающих в них. Теоретический расчёт позволяет предсказывать свойства кристаллов в тех случаях, когда эксперимент дорогостоящ, слишком длителен, сложен или вовсе невозможен. Главным образом, теоретическое моделирование позволяет понять механизмы протекания явлений, что важно для предсказания свойств и разработки новых материалов и новых технологий. Это достигается, например, путём реализации физически нереалистичных условий и, следовательно, невозможных при экспериментальном изучении. В то время как экспериментальные исследования являются решающими на пути внедрения новых прикладных технологий, теоретические исследования составляют необходимый для эффективной работы базис.

На данный момент первопринципное моделирование обширного спектра свойств кристаллов (включая фононные свойства) хорошо развито и активно используется. Имеющиеся методы, однако, реализованы для объёмных кристаллов и их достоверность и применимость к низкоразмерным кристаллам подлежит основательному анализу.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью данной магистерской работы является анализ и разработка методов квантовомеханического первопринципного моделирования фононных свойств двумерных кристаллов и следующих из них характеристик двумерных кристаллов; демонстрация достоверности ряда рассматриваемых методик, а именно: выяснение механизмов теплопроводности решётки мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама и установление закономерностей изменения их коэффициента теплопроводности решётки от внешних условий, состава и строения кристаллов; заключение о стабильности двумерных силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов на основе их фононных спектров.

Таким образом, *объектами исследования* являются перспективные двумерные материалы. Мономолекулярные слои дихалькогенидов молибдена и вольфрама (MoX_2 и WX_2 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны порядка 1–2 эВ. Это обуславливает перспективы их использования в широком спектре электронных и оптоэлектронных устройств. Кроме того, свойства указанных двумерных кристаллов допускают их использование в устройствах спинтроники и валлейтроники. Двумерные кристаллы силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов (Me_2X , где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) – это недавно открытые полупроводники с высокой силой осциллятора между электронными состояниями, что обеспечивает им перспективы использования в оптоэлектронных устройствах.

Предметом исследования являются фононные свойства исследуемых двумерных кристаллов и следующие из фононных свойств характеристики кристаллов.

Магистерская работа решает следующие *задачи*:

1. Анализ состояния исследований по теме первопринципного моделирования фононных свойств и связанных с ними характеристик двумерных кристаллов.
2. Выбор или разработка моделей и методик расчёта в соответствии со спецификой объекта исследования и доступными вычислительными средствами; их освоение и программная реализация.

3. Моделирование и анализ фононных спектров мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама и объёмного слоистого дисульфида молибдена.

4. Моделирование и анализ теплопроводности решётки мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама и объёмного слоистого дисульфида молибдена.

5. Моделирование и анализ фононных спектров двумерных силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов.

В ходе работы выявлены и проанализированы различия в фононных спектрах объёмных и мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама. Полученные результаты были опубликованы в Журнале прикладной спектроскопии, представлены на XXIV международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» и на 54-ой научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

Проанализированы низкоразмерные эффекты в мономолекулярном дисульфиде молибдена, оказывающие влияние на коэффициент теплопроводности решётки, что было представлено на 54-ой научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР.

Проведен сравнительный анализ коэффициентов теплопроводности решётки мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама с введением оценочного параметра, учитывающего ширину акустических ветвей фононов и энергетического зазора между акустическими и оптическими ветвями фононов. Данный материал опубликован в журнале *Materials physics and mechanics* и представлен на конференции «Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations».

Проведён анализ стабильности силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов на основе их фононных спектров; установлена стабильность указанных материалов.

Автор работы также проводил исследование фононных спектров двумерных твёрдых растворов $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$ и $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$, результаты которого были представлены на VII международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» и опубликованы в Журнале прикладной спектроскопии.

По результатам исследования в рамках данной магистерской работы и ГБЦ № 17-7015 имеется акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс.

Положения, выносимые на защиту:

1. Модели и методы, используемые для первопринципного расчёта фононных свойств объёмных кристаллов, справедливы для двумерных

кристаллов, если принимать во внимание отсутствие периодической решётки и дальнего порядка в одном из трёх пространственных направлений в двумерном кристалле.

2. Понижение размерности объёмного слоистого кристалла MoX_2 или WX_2 (где $X = \text{S, Se, Te}$) до одного мономолекулярного слоя приводит к изменению фононных спектров и увеличению коэффициента теплопроводности решётки вследствие отсутствия межмолекулярного взаимодействия и вследствие различий в пространственных группах симметрий элементарных ячеек и количества атомов в них.

3. Различия в коэффициентах теплопроводности мономолекулярных кристаллов MoX_2 и WX_2 (где $X = \text{S, Se, Te}$) можно оценить по различиям в их фононных спектрах, которые, главным образом, обусловлены разностями атомных масс атомов, составляющих кристаллы.

4. Двумерные кристаллы Me_2X (где $\text{Me} = \text{Ca, Sr, Ba}$ и $X = \text{Si, Ge, Sn}$) являются стабильными в соответствии с анализом их фононных спектров на наличие мнимых частот.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе проведено теоретическое исследование сущности фононных свойств, характеристик кристаллов, следующих из фононных свойств и явлений в кристаллах, протекающих с участием фононов. Результаты исследования переосмыслены с учётом специфики двумерных кристаллов. Проведён поиск и анализ имеющихся актуальных работ по рассматриваемой теме, в частности, применительно к мономолекулярным дихалькогенидам молибдена и вольфрама. Результаты указанного исследования и анализа отражены в пояснительной записке магистерской диссертации.

Выбраны и освоены методики моделирования фононных спектров и коэффициентов теплопроводности решётки с учётом специфики материалов и доступных вычислительных средств.

Рассчитаны фононные спектры и плотности фононных состояний объёмных и мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама. Анализ результатов выявил низкоразмерные эффекты в мономолекулярных слоях дихалькогенидов тугоплавких металлов, оказывающие влияние на фононные спектры. В частности, выявлены эффекты смещения частот фононных мод вследствие отсутствия межмолекулярного взаимодействия, имеющегося в объёмных слоистых аналогах; выявлены отличия в фононных спектрах, обусловленные различиями в симметриях и структурах элементарных ячеек. Отличия в фононных спектрах между различными мономолекулярными слоями дихалькогенидов молибдена и вольфрама обусловлены, главным

образом, разностями атомных масс атомов, составляющих кристалл.

Рассчитаны температурные зависимости и зависимости от размера образца коэффициента теплопроводности решётки для мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама, а также температурная зависимость коэффициента теплопроводности объёмного слоистого дисульфида молибдена. Анализ результатов показал, что большая теплопроводность двумерных материалов, по сравнению с объёмными аналогами, обусловлена наличием дополнительных каналов рассеяния фононов на фононах в объёмных кристаллах. Для анализа величины коэффициента теплопроводности был введён параметр, оценивающий правила отбора для наиболее вероятных процессов рассеяния фононов на фононах. Указанный оценочный параметр учитывает ширину энергетического зазора между акустическими и оптическими фононами и ширину акустических ветвей фононов. Отличия в коэффициентах теплопроводности решётки различных дихалькогенидов тугоплавких металлов обусловлены разницей в групповых скоростях акустических фононов и в величинах указанного оценочного параметра. Эти отличия, в свою очередь, обусловлены, главным образом, разностями атомных масс атомов, составляющих кристалл.

Рассчитаны фононные спектры силицидов, германидов и станнидов щёлочноземельных металлов. Ряд из них содержит область мнимых частот фононов «внеплоскостной» акустической ветви, что должно говорить о нестабильности данных кристаллов. Исследование литературы показало, что данная мнимая область характерна для двумерных кристаллов, а дальнейшее увеличение точности расчётов приведёт к фононным спектрам, которые не содержат мнимых областей. На основании анализа был сделан вывод о стабильности исследуемых материалов и сформулированы дальнейшие задачи исследования.

Используемые методы моделирования, результаты расчётов и результаты их анализа подробно изложены в пояснительной записке магистерской диссертации. По каждому этапу магистерской работы сделано заключение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы подготовлена теоретическая база для дальнейшей работы в области первопринципного моделирования фононных свойств двумерных кристаллов и характеристик двумерных кристаллов, следующих из фононных свойств.

Исследованы фононные спектры и теплопроводность решётки ряда перспективных двумерных кристаллов. Результаты работы позволяют понять механизмы переноса тепла фононами в исследуемых материалах и содержат

анализ тенденций изменения фононных спектров и коэффициентов теплопроводности решётки в зависимости от температуры, состава и структуры кристаллов. Как следствие, результаты работы повышают возможности в части предсказания свойств кристаллов, разработки новых применений и предсказания новых материалов.

Расчёт и анализ фононных спектров и плотностей фононных состояний мономолекулярных дихалькогенидов молибдена и вольфрама позволил выявить между ними существенные отличия и объяснить их происхождение. Основная причина отличий между указанными фононными спектрами заключается в отличиях в атомных массах составляющих двумерный кристалл атомов. Результаты расчётов содержат отличительную особенность двумерных кристаллов, которая заключается в наличии ZA ветви с квадратичным законом дисперсии, что подтверждает корректность метода моделирования.

В работе введён двумерный коэффициент теплопроводности решётки, который необходимо использовать при описании теплопроводности двумерных кристаллов. Чтобы иметь возможность сравнивать теплопроводности двумерных и объёмных кристаллов, в работе предложен и охарактеризован метод перехода от коэффициента теплопроводности объёмного кристалла к двумерному коэффициенту теплопроводности объёмного кристалла.

Для оценки влияния правил отбора на теплопроводность решётки был введён оценочный параметр, позволяющий оценить количество разрешённых каналов рассеяния, в которых два фонона акустических ветвей аннигилируют с образованием одного фонона оптической ветви. Его введение позволяет оценивать отличия в теплопроводностях решётки кристаллов без длительного и затратного расчёта ангармонических силовых постоянных.

Расчитанные величины коэффициентов теплопроводности решётки близки к коэффициентам теплопроводности используемых в микроэлектронике материалов (кремний, германий, арсенид галлия). Большие групповые скорости акустических мод и ограничения на разрешённые каналы рассеяния фононов в мономолекулярном дисульфиде вольфрама делают его материалом с наибольшей теплопроводностью решётки среди исследуемых кристаллов.

На примере кристаллов дисульфида молибдена было проведено сравнение между теплопроводностью объёмного слоистого кристалла и отдельного мономолекулярного слоя. Переход к одному мономолекулярному слою увеличил теплопроводность решётки приблизительно на 20 % из-за отсутствия дополнительных каналов рассеяния, связанных с межмолекулярным взаимодействием, и наличием периодической решётки в третьем пространственном направлении в объёмном слоистом кристалле.

Путём моделирования и анализа фононных спектров, в работе была обоснована стабильность двумерных силицидов, германидов и станидов

щелочноземельных металлов. Полученные значения частот фононов в указанных двумерных кристаллах составят основу для дальнейшего теоретического и экспериментального изучения.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи из журналов

1. Расчёт фононных спектров двумерных кристаллов дисульфида и дителлурида молибдена / А. Ю. Алексеев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 6. – С. 989–992.

Calculation of Phonon Spectra of Two-Dimensional Crystals of Molybdenum Disulfide and Ditelluride / A. Yu. Alexeev [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – Vol. 86, № 6. – P. 1035–1038.

2. Кривошеева, А. В. Влияние дефектов на электронные свойства структур из слоистых дихалькогенидов тугоплавких металлов / А. В. Кривошеева, В. Л. Шапошников, А. Ю. Алексеев // Доклады БГУИР. – 2016. – Т. 102, № 8. – С. 76–81.

3. Моделирование спектра фононов в трёхкомпонентных двумерных кристаллах дихалькогенидов тугоплавких металлов / А. Ю. Алексеев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 4. – С. 554–560.

Simulation of Phonon Spectra in Three-Component Two-Dimensional Crystals of Refractory-Metal Dichalcogenides / A. Yu. Alexeev [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – Vol. 84, № 4. – P. 581–587.

4. Lattice thermal conductivity of transition metal dichalcogenides / A. Alexeev [et al.] // Materials physics and mechanics. – 2018. – Отправлено в печать.

Материалы конференций

1. Алексеев, А. Ю. Фононные свойства объёмного и двумерного кристаллов дисульфида молибдена / А. Ю. Алексеев // Материалы XXIV международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния», Гродно, 21 апр. 2016 г. / ГрГУ им. Янки Купалы ; редкол.: В. Г. Барсуков (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2016. – С. 3–5.

2. Фононные свойства мономолекулярных слоев твёрдых растворов $\text{MoS}_{2-x}\text{Te}_x$ / А. Ю. Алексеев [и др.] // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию каф. физики полупроводников и наноэлектроники, Минск, 12–13 окт. 2016 г. / Изд.

Центр БГУ ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 216–219.

3. Lattice thermal conductivity of transition metal dichalcogenides / A. Alexeev [et al.] // Proceedings of 17th International Workshop on Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations, Minsk, 26–27 October 2017 / BSUIR ; ed. V. Stempitsky. – Minsk, 2017. – Vol. 17 – P. 176–178.

4. Алексеев, А. Ю. Теплопроводность решётки мономолекулярных слоёв дисульфида молибдена / А. Ю. Алексеев / Материалы 54-й научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 23–27 апр. 2018 г. – Отправлено в печать.