

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РЕШЁТКИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЁВ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Алексеев А. Ю.

Борисенко В. Е. – д. ф.-м. н., профессор

В работе проведён первопринципный расчёт теплопроводности решётки объёмного MoS₂ и его отдельного мономолекулярного слоя. Выявлено влияние взаимодействия между мономолекулярными слоями на рассеяние фононов в объёмных слоистых структурах. Предложена методика для расчёта теплопроводности двумерных материалов.

Введение. Мономолекулярные слои (МС) дихалькогенидов тугоплавких металлов (ДТМ) представляют интерес, как двумерные материалы, перспективные в электронике, оптоэлектронике, спинтронике и валлейтронике [1]. В частности, перспективы в области оптоэлектроники обусловлены тем, что отдельные МС дихалькогенидов молибдена и вольфрама в наиболее стабильной H-фазе являются прямозонными полупроводниками. Объёмные ДТМ – это слоистые кристаллы, структура которых подобна структуре α-графита и отдельные мономолекулярные слои которых связаны друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Методами микромеханического отслаивания [2] или химического осаждения из газовой фазы [3] возможно получение двумерных кристаллов, представляющих собой отдельные мономолекулярные слои ДТМ.

Теплопроводность материалов является важной характеристикой для оценки способности материалов к отводу локального нагрева в электрических схемах и для оценки эффективности применения в термоэлектрических устройствах. Поскольку рассматриваемые материалы являются полупроводниками, теплопроводность носителей заряда имеет небольшой вклад в общую теплопроводность кристалла, а основной вклад вносит теплопроводность решётки. Целью данной работы является выявление эффектов понижения размерности слоистого кристалла до одного МС (1МС) на теплопроводность решётки. Очевидно, понимание механизмов действия этих эффектов является необходимым при работе с двумерными материалами (например, для оценки перспектив использования ранее неизученных материалов). С этой целью в работе был проведён теоретический расчёт и анализ теплопроводностей решётки объёмного MoS₂ и мономолекулярного двумерного кристалла MoS₂.

Методы и детали расчёта. Оптимизация решётки и вычисление силовых постоянных второго и третьего порядка осуществлялось в рамках теории функционала плотности [4], с использованием приближения локальной плотности [4] для расчёта обменно-корреляционного взаимодействия. Расчёт проводился в Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [5]. В качестве энергии отсечки для плоских волн использовалась энергия 320 эВ. Чтобы избежать взаимодействия между мономолекулярными слоями, элементарная ячейка 1МС MoS₂ содержала слой вакуума толщиной 12 Å. Для расчёта силовых постоянных второго порядка использовались сверхъячейки 4×4×1 и 5×5×1 для 1МС MoS₂ и объёмного MoS₂, соответственно. Соответствующие сетки точек в обратном пространстве имели 6×6×1 и 4×4×5 точек. Для расчёта силовых постоянных третьего порядка использовались сверхъячейки 4×4×1 и 3×3×1 с сетками 6×6×1 и 6×6×4 точек в обратном пространстве для 1МС MoS₂ и объёмного MoS₂, соответственно. Для уменьшения времени расчёта для силовых постоянных третьего порядка использовался радиус отсечки 5.3 Å. Расчёт фононного спектра и удельной теплопроводности решётки проводился с использованием пакетов Phonopy [6] и Phonopy3py [7]. Для расчёта времени релаксации фононов использовалось правило Матиссена для учёта рассеяния фононов на фононах, на природных изотопах атомов решётки и на границах кристалла по методикам, описанным в [7].

Как для теоретического [8], так и для экспериментального [9] определения удельной теплопроводности двумерных материалов необходимо задавать толщину мономолекулярного слоя. Как правило, для этих целей используется толщина, на которую приходится один мономолекулярный слой в соответствующем объёмном слоистом кристалле. При этом, однако, остаётся некоторый произвол в выборе данного параметра, а также возникает вопрос о том, какую необходимо использовать толщину в случае, когда двумерный материал не имеет объёмных слоистых аналогов. Для практического применения важна (не удельная) теплопроводность, для вычисления которой необходимо умножение удельной теплопроводности на толщину двумерного материала так, что результат не будет содержать этой неоднозначной величины. В результате можно прийти к выводу, что объёмная удельная теплопроводность κ^{3D} двумерных материалов лишена физического смысла и необходимо ввести двумерную удельную теплопроводность κ^{2D} , для вычисления которой толщина двумерного материала не требуется. Толщина двумерного кристалла при вычислении κ^{3D} появляется из-за перехода от интегрирования по точкам обратного пространства к суммированию. Величину κ^{2D} для двумерных материалов можно определить следующим соотношением:

$$\kappa^{2D} = \kappa^{3D} \cdot h, \quad (1)$$

где h – толщина используемой в расчёте элементарной ячейки, то есть параметр решётки в направлении, перпендикулярном плоскости двумерного материала.

Единственный вопрос, который возникает при использовании двумерных удельных теплопроводностей – это вопрос о том, как сравнивать такие величины двумерных материалов с удельными теплопроводностями объёмных материалов. Поскольку излагаемый метод предполагает отказ от использования какой-либо

толщины двумерного материала, то для сравнения κ^{2D} двумерного материала, необходимо привести κ^{3D} объёмного материала к κ^{2D} по формуле (1), используя в качестве h соответствующий параметр решётки объёмного материала. В результате получается двумерная удельная теплопроводность слоя, который, тем не менее, находится в составе объёмного кристалла. В случае объёмного MoS_2 в качестве h используется параметр c его гексагональной ячейки. Однако, поскольку элементарная ячейка объёмного MoS_2 содержит два мономолекулярных слоя, то такой метод приводит к κ^{2D} структуры из двух МС, которая, находящейся в составе объёмной структуры. Для сравнения с κ^{2D} 1МС MoS_2 можно полагать, что такая структура представляет собой два одинаковых невзаимодействующих проводника тепла, соединённых параллельно. Таким образом, для получения κ^{2D} одного МС, находящегося в составе объёмного MoS_2 , необходимо разделить κ^{2D} этого объёмного материала на два. Деление на два подразумевает, что в формуле для удельной теплопроводности решётки (см., например, формулу (14) в [7]) вместо суммирования по 18-ти ветвям фононных мод идёт суммирование по 9-ти ветвям. Иначе говоря, теплопроводность каждой пары мод усредняется. Стоит отметить, что такое сравнение κ^{2D} объёмного и двумерного материала оказывается математически эквивалентным сравнению κ^{3D} , вычисленных в предположении, что толщина МС MoS_2 равна толщине, которую занимает МС в объёмном MoS_2 .

Результаты и их анализ. Рассчитанные фононные спектры и плотности фононных состояний объёмного MoS_2 и 1МС MoS_2 приведены на рисунке 1. Для удобства сравнения плотность состояний объёмного MoS_2 уменьшена в два раза. Полученные результаты находятся в согласии с ранее опубликованными данными других авторов [10].

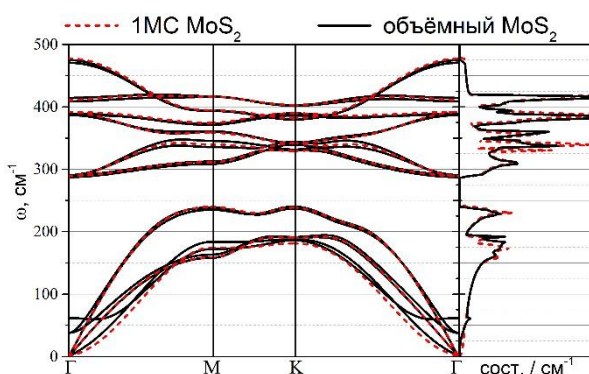


Рис. 1 – Фононные спектры и плотности фононных состояний объёмного MoS_2 и одного мономолекулярного слоя MoS_2 . Плотность фононных состояний объёмного MoS_2 уменьшена в два раза

Фононный спектр объёмного MoS_2 содержит 18 фононных ветвей, среди которых три низкочастотные оптические ветви, моды которых в точке Γ называются дышащей и двумя скользящими модами. Они отсутствуют в фононном спектре 1МС MoS_2 , который содержит 9 мод. В фононном спектре объёмного MoS_2 имеется дисперсия по частотам фононов в направлении, перпендикулярном плоскости ГМК (не показана на рисунке 1), которая не может существовать в двумерном материале. ZA ветвь имеет квадратичную около точки Γ как для слоистых, так и для двумерных материалов, однако для двумерных материалов это выражено сильнее, а соответствующая плотность состояний имеет большую величину. Кроме названных отличий имеются слабые смещения в частотах фононов при понижении размерности, связанные с исчезновением взаимодействия между мономолекулярными слоями [10].

Далее в работе κ^{2D} означает xx -компоненту тензора двумерной удельной теплопроводности, которая, в случае объёмного материала, уже уменьшена в два раза для рассмотрения одного МС в составе объёмного слоистого кристалла. При температуре 300 К при наличии только рассеяния фононов на фононах рассчитанная κ^{2D} составила 60,42 и 74,88 нВт / К для объёмного MoS_2 и 1МС MoS_2 , соответственно. Более низкое значение κ^{2D} у объёмного MoS_2 обусловлено как раз усреднением теплопроводности по каждой паре мод. Так, например, теплопроводность ZA ветви объёмного MoS_2 суммируется с теплопроводностью ветви дышащей моды и результат делится на два. В результате получается теплопроводность, меньшая, чем теплопроводность одной ZA ветви 1МС MoS_2 , поскольку фононы ветви дышащей моды проводят тепло хуже из-за более низких групповых скоростей фононов (см. рисунок 1).

Анализ, однако, показывает, что вклад в κ^{2D} от мод, имеющих частоты выше области, в которой имеются существенные отличия между акустическими и низкочастотными оптическими фононами (выше 100 cm^{-1}), также имеет меньшую величину для объёмного MoS_2 . Этот эффект вызван наличием дополнительного рассеяния фононов в результате наличия взаимодействия между слоями в объёмном MoS_2 . Наличие дисперсии в фононном спектре в направлении, перпендикулярном плоскости ГМК увеличивает число каналов рассеяния фононов, чего не происходит в 1МС MoS_2 .

При включении рассеяния на природных изотопах атомов кристалла и рассеяния на границах при размере кристалла 1 мкм рассчитанные значения κ^{2D} при температуре 300 К составили 44,37 и 53,68 нВт / К для объёмного MoS_2 и 1МС MoS_2 , соответственно. Разница между κ^{2D} этих двух материалов уменьшилась, поскольку уменьшилось значение фонон-фононного рассеяния при включении дополнительных механизмов рассеяния.

Заключение. В работе предложена методика расчёта удельной теплопроводности двумерных материалов с введением двумерной удельной теплопроводности. Метод может использоваться и при расчёте электропроводности двумерных материалов.

На примере MoS_2 было проведено сравнение между теплопроводностью объёмного слоистого кри-

сталла и отдельного мономолекулярного слоя. Продемонстрировано влияние рассеяния фононов, вызванного наличием взаимодействия между отдельными мономолекулярными слоями в объёмном кристалле.

Для более наглядной демонстрации влияния взаимодействия между мономолекулярными слоями имеет смысл сравнить теплопроводность объёмного слоистого кристалла с теплопроводностью двумерного кристалла, состоящего из двух мономолекулярных слоёв, поскольку такой двумерный кристалл будет иметь то же количество мод, что и объёмный кристалл (включая дышащую и скользящие моды). Такой расчёт, однако, крайне требователен к вычислительным ресурсам.

Список использованных источников:

1. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Q. H. Wang [et al.] // *Nature nanotechnology*. – 2012. – Vol. 7, № 11. – P. 699–712.
2. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2005. – Vol. 102, № 30. – P. 10451–10453.
3. Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS₂ Films / Y. Yu [et al.] // *Scientific reports*. – 2013. – Vol. 3. – № 1866.
4. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M. C. Payne [et al.] // *Reviews of Modern Physics*. – 1992. – Vol. 64, № 4. – P. 1045–1097.
5. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational Materials Science*. – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 15–50.
6. Togo, A. First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 108. – P. 1–5.
7. Togo, A. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones / A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91, № 9. – P. 094306.
8. Gu, X. Phonon transport in single-layer transition metal dichalcogenides: A first-principles study / X. Gu, R. Yang // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105, № 13. – P. 131903.
9. Balandin, A. A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene / A. A. Balandin [et al.] // *Nano letters*. – 2008. – Vol. 8, № 3. – P. 902–907.
10. Molina-Sanchez, A. Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂ / A. Molina-Sanchez, L. Wirtz // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84, № 15. – P. 155413.