标题：压力控制的逐层

氧化 ZrS_2(001) 表面

作者姓名

Liqiu Yang[1], Rafael Jaramillo[2], Rajiv K. Kalia[1], Aiichiro Nakano[1*]和 Priya Vashishta[1]

作者地址

[1]南加州大学先进计算与模拟协作中心，美国加利福尼亚州洛杉矶，邮编 *90089-0242*

[2]材料科学与工程系 ，麻省理工学院，美国马萨诸塞州剑桥市，邮编 *02139*

通讯作者

*通讯作者。电子邮箱：anakano@usc.edu

关键词

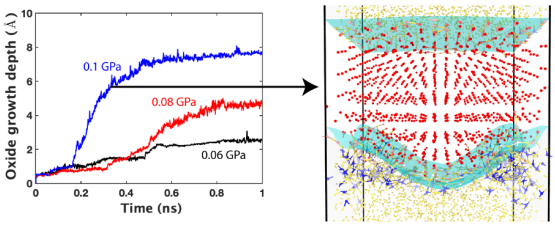
过渡金属二硫属化物，ZrS_2, 热氧化，氧化物生长动力学，Deal-Grove模型，分子动力学模拟

摘要

理解层状半导体过渡金属二硫属化物（过渡金属二硫属化物）的氧化机制，不仅对于控制天然氧化物形成十分重要，也对于合成氧化物和氧硫化物产物至关重要。在此，反应分子动力学模拟 表明，氧分压不仅控制锆S_2 的氧化速率，还控制氧化物形貌和质量。我们

发现，随着氧化的进行，体系会从逐层氧化转变为非晶氧化物介导的连续氧化；在给定时间窗口内，不同压力会选择性地显现不同的氧化阶段。尽管快速连续氧化阶段的动力学可以用传统的Deal-Grove模型很好地描述，但逐层氧化阶段则由反应性键切换机制所决定。这项工作提供了原子尺度的细节，并为广泛的过渡金属二硫属化物材料的压力控制氧化提供了潜在基础。

TOC



TEXT

过渡金属二硫属化物（TMDC）因其在下一代电子器件和光电子器件中的潜在应用而成为很有前景的材料。其中，半导体 ZrS_2 [1,2] 特别适用于微电子学 [3-5]。此外，带隙为 1.7 eV 的 ZrS_2 在可见光范围（400-760 nm）内具有吸收峰，因此已被用于太阳能应用研究 [4,6-8]。然而，对于许多过渡金属二硫属化物而言，天然氧化仍然是实现长期稳定性的主要问题，ZrS_2 也不例外 [9,10]。为了控制天然氧化，必须了解 ZrS_2的原子尺度氧化机制。此外，氧化产物本身也具有重要的科学和技术价值。ZrO_2 纳米晶体表现出化学

惰性、优异的热稳定性、高硬度[11, 12]以及优异的光学性质，使其成为燃料电池[13, 14]、催化[15-17]、传感器[18, 19]、生物分离[20]、色谱法[21]和高折射率纳米复合材料[22]的优良材料。采用溶胶-凝胶法合成的四方硫氧化锆（ZrOS）纳米粉末被提议用于薄膜光伏应用和介电材料[23]。在 Zhang *et al* 的第一性原理研究中[24]，研究发现 Janus 单层 ZrOS 具有较大的介电常数、机械稳定性和动力学稳定性，并且在可见光和紫外（UV）光范围内具有强且尖锐的吸收峰，显示出其在介电半导体材料以及可见光和紫外光传感器应用中的巨大潜力。

ZrS_2 的氧化机制已在各种条件下得到研究。Li 等。[25]研究了单层 ZrS_2 的氧化，发现表面空位和边缘对氧分子的吸附和活化具有很高的亲和力。在一项结合实验与模拟的研究中，Jo 等。[9]观察到 ZrS_2 的氧化速率高于 MoS_2, ，并确定了关键的原子尺度机制：O_2 快速吸附并发生键断裂，随后通过 Zr-O 键切换以及范德华（vdW）间隙的塌缩，使氧传输进入晶体，最终形成中间态非晶氧硫化物。研究还表明，在快速氧化阶段[9, 26]，氧化受扩散控制。Yang 等。[26]使用具有优化的反应力场的反应分子动力学（RMD）模拟，发现（210）表面的氧化速率高于（001）表面，并确定两个表面在快速氧化阶段的氧化均受扩散控制。在潮湿环境中，有研究认为 H_2O 促使 ZrS_2 发生分解，不仅因为 H_2O 分子可以吸附在金属上以实现持续氧化，还因为其强极化性促进了非极性氧分子的吸附[25, 27]。

不同环境下的氧化行为是一个重要问题[28], , 这对于器件加工和技术发展具有重要意义。在此，我们使用 RMD模拟研究 ZrS_2（001）表面的氧化如何依赖于氧分压。 氧分压较高时，氧化速率会增加。我们发现，随着氧化进行，氧化过程会从逐层氧化转变为非晶氧化物介导的连续氧化。第一阶段，即逐层氧化，通过反应性键切换和旋转事件进行，并导致范德华间隙闭合。在第二阶段，连续氧化动力学及其压力依赖性可由传统的Deal-Grove模型[29]良好描述。在给定时间窗口内，随着压力升高，不同压力可选择性地展现氧化物生长的不同阶段——从逐层氧化经反应限制的线性生长到扩散限制的抛物线生长。我们还发现，生长速率与所生长氧化物结构的质量之间存在权衡关系，并且压力能够调控半导体/氧化物界面的形貌。总体而言，我们的研究揭示了层状范德华半导体氧化过程出色的压力可控性。

结果

我们开展了RMD模拟，研究在温度为 300 K、不同压力的氧气（O_2）气氛中，ZrS_2(001)薄板的氧化过程（图 1，a 和 b）。

氧化物生长动力学：图 1，c-e，展示了在 0.1、0.08 和 0.06 吉帕的氧分压下氧化 0.6 纳秒后的系统快照。在 0.1 吉帕的最高压力下，氧化进行得最快；其次是 0.08 吉帕，最慢的是 0.06 吉帕。

为更好地体现氧化速率的压力依赖性，图2展示了不同压力和时间下 ZrS_2 氧化的快照，其中氧化前沿以表面形式显示，且

为清晰起见，省略了硫（S）原子。氧（O）原子以黄色显示，锆（Zr）原子则根据其与 O 原子的配位数着色。在 0.2 纳秒时，图2a–c显示，所有压力下均处于相似的初始氧化阶段。至 0.6 纳秒时，压力依赖性变得明显。在最高压力 0.1 吉帕下，第二层的氧化在 0.6 纳秒时已完成，氧化前沿已到达第三层（图2d）。相比之下，在 0.08 吉帕下，氧化前沿刚刚到达第二层（图2e）；而在 0.06 吉帕下，仍位于第一层（图2f）。

为量化氧化速率的压力依赖性，图 3a 展示了氧化物深度随时间的变化。我们将氧化物深度定义为固体中氧原子位置的平均值，并以 ZrS_2 表面为原点。在 0.1 吉帕下（图3a中的蓝色曲线），氧化物生长起初较慢，在约 0.16 纳秒时加速，随后逐渐减慢，因而呈现出两阶段氧化行为。第二阶段的快速氧化表现为抛物线形状，表明该过程受扩散控制，这与我们之前的研究结果一致 [26]。在较低压力 0.08 吉帕下（图3a中的红色曲线），我们观察到类似的行为：氧化起初较慢，随后在约 0.3 纳秒时加快。在最低压力 0.06 吉帕下，氧化物生长始终较慢。0.06 吉帕下的缓慢氧化过程表现为氧化物深度逐步增加，表明其为逐层氧化，这与我们之前的研究结果一致 [26]。在此过程中，每一层的氧化始于一个拐点；随着该层氧化完成，氧化前沿逐渐变平，从而导致所观察到的氧化物深度阶梯式增加。对于所有压力，在短时间内（即快速生长开始之前），氧化过程均表现出相似的逐层生长动力学。类似的拐点机制（即，空间局域化生长前沿的成核，随后通过横向生长形成平坦表面）具有较低的活化能，因此在许多过程中都可以观察到，例如畴壁运动 [30]和裂纹扩展 [31]。这表明

经过一段时间的逐层氧化后，体系会转变为由非晶氧化物介导的

持续氧化，且压力越高，转变发生的时间越早。为探究氧化阶段交替背后的化学反应，图3b和图3c分别展示了锆-氧键和锆-硫键数量随时间的变化。对所有锆-氧键和锆-硫键计算键级，只有键级大于 0.3 时才计为一条键。图3b显示，随着氧化进行，锆-氧键的数量不断增加。在最低压力 0.06 吉帕下，增速最慢。在最高压力 0.1 吉帕下，0.16 纳秒时锆-氧键数量骤增，这与图3a中快速氧化的开始相一致。值得注意的是，0.08 吉帕下锆-氧键数量的增长速度快于 0.1 吉帕。这可能是因为在最高压力 0.1 吉帕下，短时间内发生了破坏性不完全氧化，进而形成质量较差的缺陷氧化物。为量化这一效应，补充信息中的图 S1 展示了所有压力下不同时刻的 Zr-O部分对分布。在时刻$t \leq 0.2$ 纳秒时，所有压力下的第一个峰均位于 1.75 Å，表明存在锆-氧化学键。然而，在最高压力 0.1 吉帕下经过 0.3 纳秒后，我们观察到 1.75 Å 处的第一个峰降低，同时距离大于 2 Å 处的关联显著增强，这表明化学结构发生了机械无序化。这解释了为何 0.3 纳秒后锆-氧键数减少（图 3b），而氧化物仍在生长（图3a）；请注意，距离超过 2 Å 的锆-氧对不属于化学键，因此不计入图 3b。事实上，图 2d 显示一些表面Zr原子配位不足（呈浅蓝色）。这些表面Zr原子未与氧原子充分配位，因此氧原子能够更快地向内移动，而无法与锆充分配位。图3c显示锆-硫键的数量随时间减少，且在最高压力 0.1 吉帕下减少最快。同样，在化学反应速率发生骤变

方面，0.1 吉帕条件下在 0.16 纳秒时出现了骤变，这与图3a和图3b中的观察结果相一致。补充信息中的图 S2 展示了 0.1 吉帕下 0.6 纳秒时的局部结构；图S3和图S4则分别比较了不同压力下 0.6 纳秒时的锆-氧键长分布和氧-锆-氧键角分布。

为阐明氧化物生长的不同阶段，图 4展示了0.1 吉帕模拟中不同时间的氧化前沿。在时间 $t = 0.2$ 纳秒时，氧化局限于图 2a所示的第一层。到0.3 纳秒时（图 4a），氧化前沿已到达第二层；到0.4 纳秒时，则已到达第三层（图 4b）。此时的氧化物表面并不平坦，中部出现了折 kink。在时间 $t = 0.5$ 纳秒时（图 4c），由于图框中部的 ZrS_2 发生氧化，氧化物表面再次变得更加平坦。这表明，即使在氧化速率更快的第二阶段，类似逐层的氧化过程仍在继续，但此时氧化前沿已涵盖多个范德华层。因此，尽管存在由折 kink介导的逐层氧化，平均氧化物深度仍持续增加（图3a），而不是逐级增加。在银纳米晶中也曾报道过类似的逐层氧化过程，即 Cu_2O 纳米岛生长[32]以及孪晶边界辅助氧化 [33]。

讨论

***Deal-Grove*模型的适用性：**快速氧化突然开始后，氧化物生长行为表现为氧化速率逐渐降低，这与硅热氧化的Deal-Grove模型相似，即先是由界面化学反应控制的线性生长，随后进入表明扩散控制过程的抛物线生长阶段即、[29]（见图S5和图S6，以及补充信息中的相关讨论）。ZrS_2 的氧化在

抛物线生长阶段最近被提出是由扩散控制的[9, 26]。图3a展示了第二氧化阶段中氧化物的抛物线生长（0.1 吉帕）和线性生长（0.08 吉帕）。这种从线性到抛物线的氧化通常用Deal-Grove模型[29]描述。该模型假设，氧化通过氧化剂物种向内移动而非反应物向外移动来进行。该过程适用于初始瞬态期之后（见下文讨论），其结果是，在任何时刻，各步骤中的氧化剂通量都相同。Deal-Grove模型的关键假设包括：(1) 氧化剂从氧化性气体输运至外表面，并在那里发生反应或被吸附；(2) 随后，它们穿过氧化物薄膜向体相输运；(3) 最后，它们在氧化前沿处发生反应，形成新的一层氧化物。将这些假设应用于ZrS_2, 的氧化时，我们注意到其中存在需要考察的差异。一方面，必须明确识别反应产物，即氧化后是否仍有硫原子残留，以及当最终产物包含SO_2时，SO_2何时以及如何释放。在我们的模拟时间跨度（< 0.6 纳秒）内，没有观察到SO_2 的形成。因此，我们在此不考虑气态产物的形成及其向外扩散。于是可以假设，在模拟时间窗口内，氧化过程A(solid) + B(gas) =C(solid)遵循一级反应。另一方面，与体相硅不同，相邻的ZrS_2 层之间存在空间间隙，因此需要考虑该间隙导致的偏离Deal-Grove模型的影响。在我们的模拟中，表面法向方向的晶格常数为5.85 Å，范德华层之间的间隙为2.925 Å，因此应考虑纳入该间隙影响的有效扩散系数。

在图5中，我们展示了 Deal-Grove模型对压力为 0.08 和 0.1 吉帕时模拟结果的拟合。Deal-Grove方程描述了氧化物在抛物线生长阶段和线性生长阶段的生长行为：

$$d_0^2 + Ad_0 = B(t + \tau), \tag{1}$$

其中 #0、) 和 t 分别表示氧化物深度、氧化时间，以及为校正初始氧化层存在所引入的时间偏移。在本研究中，t 可视为第二阶段快速持续氧化的起始时间，此前是图 3a 所示第一阶段的缓慢逐层氧化。因此，我们仅对氧化物深度超过 #0(τ = 0.3 纳秒) = 0.76724 Å 的 0.08 吉帕数据，以及超过 #0(τ = 0.16 纳秒) = 0.90787 Å 的 0.1 吉帕数据点，使用 Deal-Grove模型进行拟合。在最低压力 0.06 吉帕下，有限模拟时间只能给出 t 的下限为 0.6 纳秒（图5c）；在此之前，方程（1）不适用。在 0.08 吉帕下，) > τ 的氧化过程可由线性定律很好地描述（图5b）；而在 0.1 吉帕下，则呈现线性和抛物线两种行为（图 5a）。对于长氧化时间（) ≫t 且) ≫)$_c$ =%²/4')），方程（1）描述的是抛物线生长定律，#$_0^2$ ≅')。根据亨利定律，抛物线速率常数 ' 与气相中氧化物种的分压 9 成正比 [29]。因此，区分线性（) <)c）和抛物线（) >)c）生长区间的交叉时间)$_c$ = %²/4' 与 9 成反比 [29]。在最高压力 0.1 吉帕下，估算的)$_c$ 为 0.25 纳秒，图5中的拟合结果显示出线性到抛物线的转变，这与方程（1）的预期一致。另一方面，在较低的 0.08 吉帕压力下，模拟时间内仅观察到第一线性阶段，表明交叉时间长得多，为)$_c$ > 0.6 纳秒。因此，交叉时间的压力依赖性与 Deal-Grove模型一致。对于) ≪ t，方程（1）的短时间行为遵循线性定律，#$_0$ ≅(' %/)() + τ)，这由

界面反应 [29]。根据图5中的线性拟合，在p = 0.08 和 0.1 吉帕下，估算的 ' %/ = 87.3 和 361 cm/s，这再次符合 Deal-Grove模型所预期的压力依赖性。在我们的模拟数据中，仅对p = 0.1 吉帕的情况考察了抛物线阶段，得到 ' = 3.42×10^{-6} cm^2/s。尽管该值高于环境热氧化实验中典型的扩散常数，但比高压铝氧化模拟中的扩散常数小几个数量级 [34]。

总体而言，Deal-Grove模型为从机理上理解模拟中观察到的氧化三个阶段的关键压力调控作用提供了出色的框架：

- 阶段 I () <t)：离散的逐层生长。
- 阶段 IIa (t<) <)c)：界面反应主导的短时间连续生长，遵循线性定律。
- 阶段 IIb ()c <))：氧化剂扩散主导的长时间连续生长，遵循抛物线定律。

两个交叉时间 t 和)c 均取决于压力，因此可通过氧分压进行调控。我们的三组模拟在给定时间窗口内分别呈现了氧化物生长的这三个阶段：在 0.06 吉帕下仅出现阶段 I；在 0.08 吉帕下出现阶段 I + IIa；在 0.1 吉帕下出现阶段 I + IIa + IIb。特别是，在较低压力下可以延长逐层氧化阶段，这对于需要高度可控且超薄氧化物形成的器件加工步骤可能有所帮助。

初始氧化：我们通过计算氧原子吸附时吉布斯自由能 Δ? 的变化，研究时间 t 之前初始氧化过程对压力的依赖性。

ZrS_2(001) 表面（自由能计算的详细信息见补充信息）。图 S7 展示了 Zr 位点上氧原子吸附的 Δ? 随氧化学势 Δ@$_o$ 的变化。图下方的柱状条表示温度为T = 300、600 和 900 K 时对应的压力。计算得到的 Δ? 为负值，即使压力低于 1 atm 也是如此，这表明初始氧化是由强烈放热的锆-氧键合驱动的。

在初始的氧吸附和 逐层氧化阶段之后，我们观察到氧扩散速度加快，非晶氧化物生长前沿跨越多个范德华层。正如我们此前的反应分子动力学模拟 [26]所指出的，我们发现氧扩散与 Zr 位点无序密切相关。在图 6 中，我们以 0.1 吉帕下模拟的两个实例说明无序的锆原子如何促进氧在范德华层之间移动。在这两种情况下，氧化前沿上的一个锆原子（标记为 Zr1）移入范德华间隙，并与相邻层中的 S 原子成键。我们观察到，O 原子（标记为 O1 ）通过与 Zr1 短暂成键而穿过范德华间隙，从而促进氧扩散至下一层 ZrS_2 。我们推测，这一机制之所以能够实现，是因为硫是一种软离子，可以呈现多种氧化态，因此硬离子 O^{2-} 和 Zr^{4+}移动时，硫很容易被氧化和还原。氧化物生长前沿形成拐点（图 4），可能是 Zr 缺陷局部加速氧扩散并促进随后氧化物形成的结果。反过来，这种非晶氧化物介导的氧化解释了图 3 中氧化物深度和 Zr-O键数量的快速增加。

结论

我们结合第一性原理计算开展的反应分子动力学模拟，阐明了原始 ZrS_2(001) 表面氧化的原子尺度机制及其压力依赖性。氧原子在表面的初始吸附由较大的结合能驱动。经过初期缓慢的逐层氧化后，范德华间隙的局部破坏会加速氧扩散，形成由拐点介导的非晶氧化物生长前沿，其动力学可由传统的 Deal-Grove模型很好地描述。从逐层氧化向持续氧化转变所需的时间，以及 Deal-Grove机制内从反应限制的线性氧化向扩散限制的抛物线氧化转变所需的时间，均受到压力的显著调控。在更长的时间尺度上（超出我们的模拟时间窗口），我们预计，由于 SO_2 副产物向外扩散，动力学可能偏离 Deal-Grove模型；这将是未来研究的课题。为在新兴的二维电子学中合成氧化物-半导体异质结构，人们正在积极探索主动控制氧化的方法，包括等离子体、紫外线和激光辅助氧化工艺 [35, 36]。在这类先进的生长腔室中，主动控制氧分压可作为另一种生长控制参数。本研究表明，氧分压确实有望成为未来二维电子学主动氧化的一项有效控制参数。

方法

反应分子动力学（RMD）模拟

使用大规模原子/分子大规模并行模拟器（LAMMPS）软件 [37]，在正则系综（NVT）下进行了反应分子动力学模拟。尽管 NVT 模拟呈现的氧化事件顺序与等温等压（NPT）模拟相同

（补充信息中的图 S8），但前者更接近以批次反应模式运行的先进主动氧化腔室[35, 36]。ReaxFF反应力场针对 ZrS_2 氧化进行了开发和优化，详情见先前的论文[9, 26]。将一个由 8 层 $ZrS_2(001)$ 构成、含有 1,536 个锆原子和 3,072 个 S 原子的薄板置于模拟盒中央，其中笛卡尔 z 轴垂直于薄板。将 O_2 分子置于薄板上方和下方以形成气体氛围，并根据所需压力计算 O_2 分子的数量。将 ZrS_2 和 O_2 加热，并在 300 K 温度下充分弛豫。使用 Nosé-Hoover恒温器[38,39]控制系统温度。所有方向均采用周期性边界条件。

吸附吉布斯自由能变化的密度泛函理论（DFT）计算吸附引起的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G(T,p) = \frac{1}{A}(G_{O/Zr}^{slab} - G_{Zr}^{slab} - \Delta N_{Zr}\mu_{Zr} - N_O\mu_O), \quad (2)$$

其中 $?_{O/Zr,}{}^{lab}$ 和 $?_{Zr,}{}^{lab}$ 分别为氧吸附表面和洁净表面的吉布斯自由能。$@_{Zr}$ 和$@_O$ 分别为锆和氧原子的化学势。%为表面积。氧的化学势$@_O$及其对压力p和温度T的依赖关系见补充信息。吸附引起的吉布斯自由能变化可简化为：

$$\Delta G(\Delta\mu_O) = \frac{1}{A}(\mathrm{N_O}E_{O/ZrS_2}^{b} - \Delta N_{Zr}\mu_{Zr} - N_O\Delta\mu_O), \quad (3)$$

其中，$F_{O/ZrS_{2b}}$ 是氧原子在锆硫化物$_2$(001) 表面的结合能。我们使用维也纳从头算模拟软件包（VASP）[40, 41]中的密度泛函理论（DFT）计算了 $F_{O/ZrS_{2b}}$ 。锆硫化物$_2$ 采用超胞建模，其中包含一个五层的锆硫化物$_2$ 薄板，

并设置了 25 Å 的真空区域，以防止周期性映像之间发生相互作用。氧吸附层结构采用 2 × 2 表面晶胞建模。为了提高精度并消除不对称性，我们让氧原子吸附在薄板的两侧。氧原子以及锆硫化物$_2$ 基底最外侧的两层原子均充分弛豫，而中间三层则固定在体相位置。我们采用投影缀加波（PAW）方法[42]和 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函 [43]。平面波展开的能量截断值为 520 eV。总能量和力分别收敛至每个原子 0.1 @eV 和 1 meV/Å 以内。布里渊区采用 5 × 5 × 1 Monkhorst-Pack k点网格 [44]进行采样。表面吸附的每个氧原子的平均结合能 $F_{O/ZrS_{2b}}$ 计算如下：

$$E_{O/ZrS_2}^{b} = -\frac{1}{N_O}(E_{O/Zr}^{slab} - E_{Zr}^{slab} - \Delta N_{Zr}E_{Zr} - \frac{N_O}{2}E_{O_2}), \quad (4)$$

其中，D_O 和 ΔD_{Zr} 分别表示氧原子数和锆原子数的变化，而 $F_{O\,Z/\ rslab}$、F_{Zrs}^{lab}、F_{Zr} 和 F_{O_2} 分别表示吸附质-基底体系、洁净表面、锆原子和游离氧分子的能量。

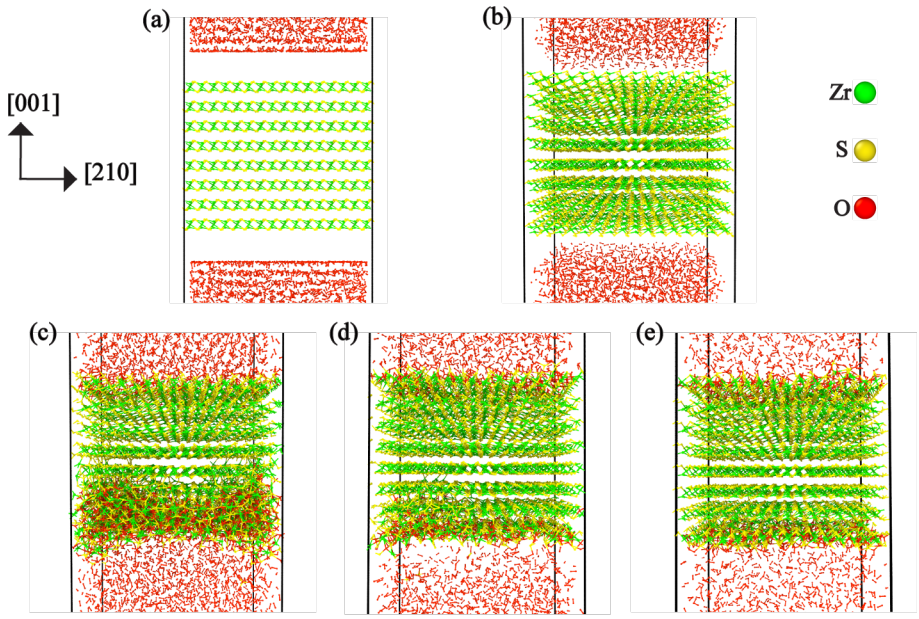


图 1。 ZrS_2 氧化的RMD模拟初始和最终构型。平行正视图（**a**）和透视侧视图（**b**）中的初始构型。压力为p =0.1 吉帕（**c**）、0.08 吉帕（**d**）和 0.06 吉帕（**e**）下，0.6 纳秒时ZrS_2 氧化的最终构型。绿色、黄色和红色球体分别表示锆、硫和氧原子。

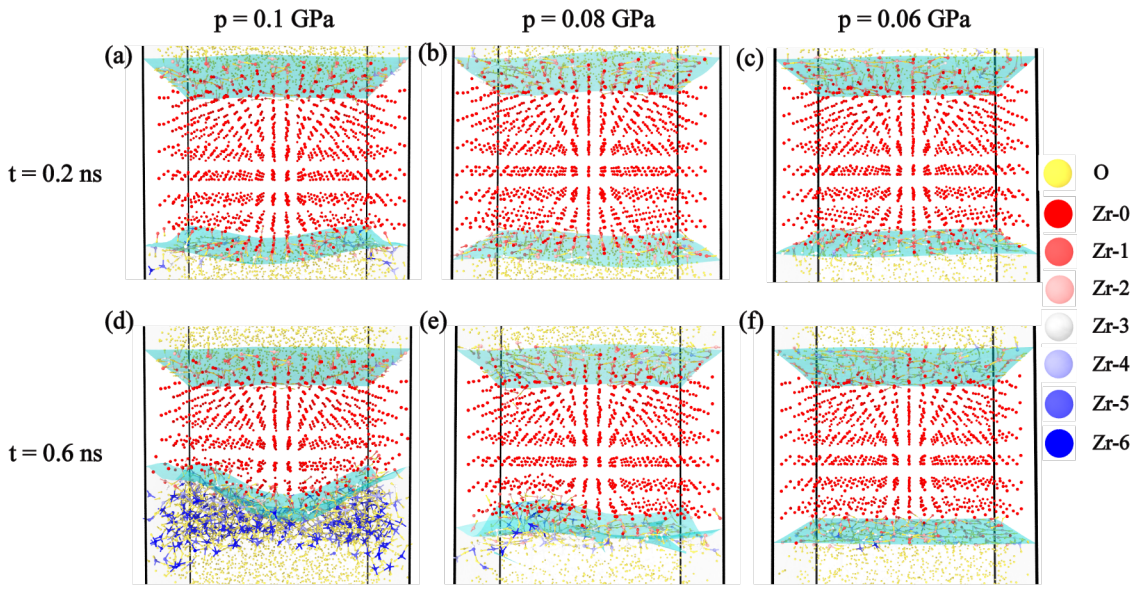


图 2。温度为 300 K 时，不同压力和时间下 ZrS_2 氧化的反应分子动力学模拟快照。（**a-c**）压力为 0.1 吉帕（**a**）、0.08 吉帕（**b**）和 0.06 吉帕（**c**）时，ZrS_2 氧化时间为 t = 0.2 纳秒。（**d-f**）压力为 0.1 吉帕（**d**）、0.08 吉帕（**e**）和 0.06 吉帕（**f**）时，ZrS_2 氧化时间为 t = 0.6 纳秒。氧原子以黄色表示。锆原子的颜色根据其配位氧原子数目确定：没有配位氧原子的锆原子以红色表示，而配位氧原子数目越多，锆原子的颜色就越趋向蓝色。为更清楚地展示氧化物生长，氧化前沿表面以青色表示，并省略 S 原子以便于观察。

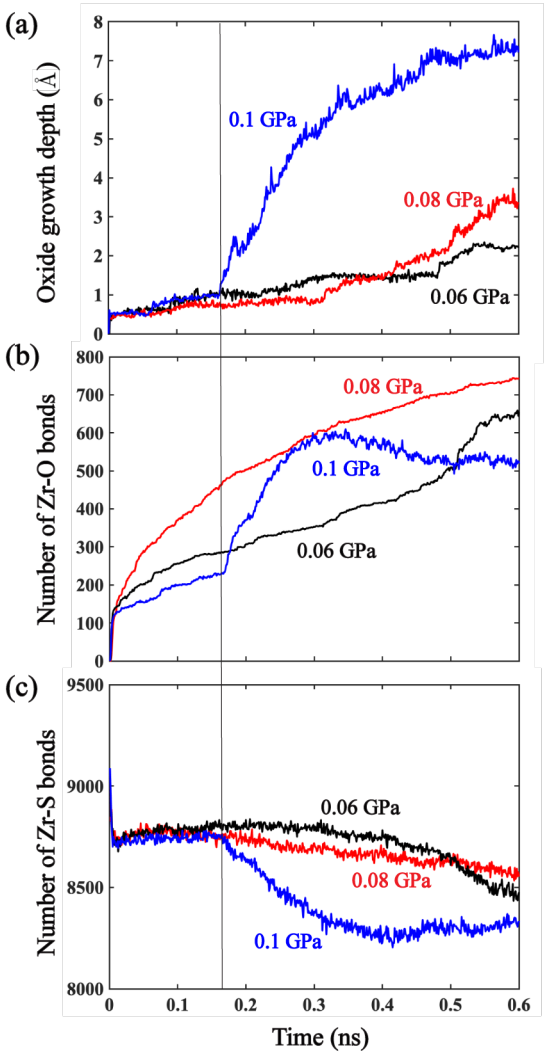


图 3. ZrS_2 氧化动力学的压力依赖性。氧化物深度（**a**）、Zr-O键数量（**b**）和Zr-S键数量（**c**）随时间的变化。蓝色、红色和黑色曲线分别表示在 0.1、0.08 和 0.06 吉帕压力下的氧化过程。

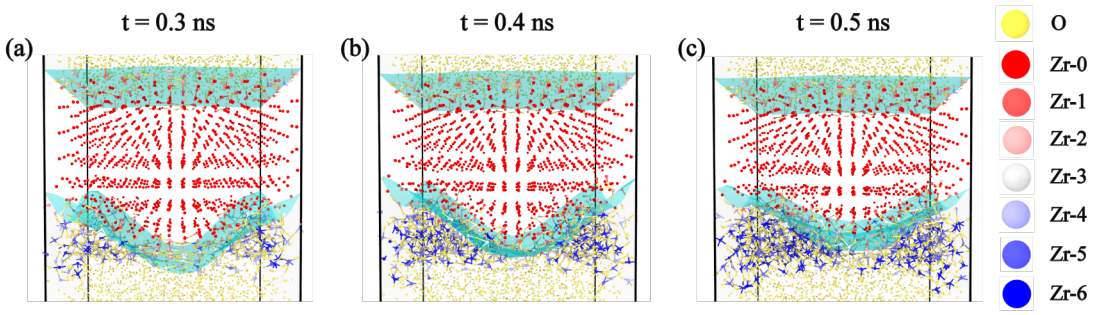


图 4。 0.1 吉帕下 ZrS_2 氧化过程在$t = 0.3$ 纳秒 (a)、0.4 纳秒 (b) 和 0.5 纳秒 (c) 时的快照。配色方案与图 2 相同。

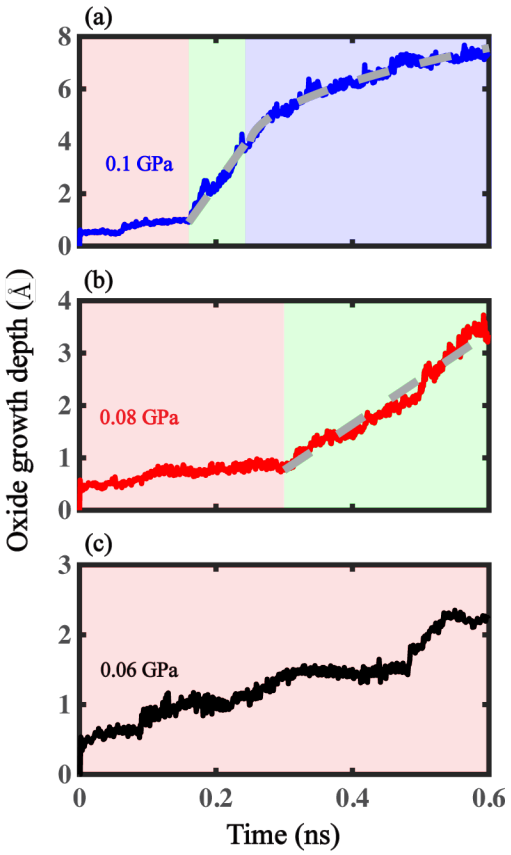


图5。 不同压力下氧化物生长深度与时间的拟合：(a) 0.1 吉帕、(b) 0.08 吉帕和 (c) 0.06 吉帕。0.1、0.08 和 0.06 吉帕下的模拟结果分别以蓝色、红色和黑色表示，拟合曲线则以灰色虚线表示。所有拟合均带有 95%置信界限。正文中提到的三个氧化阶段（I、IIa 和 IIb）分别以洋红色、绿色和青色背景标示。

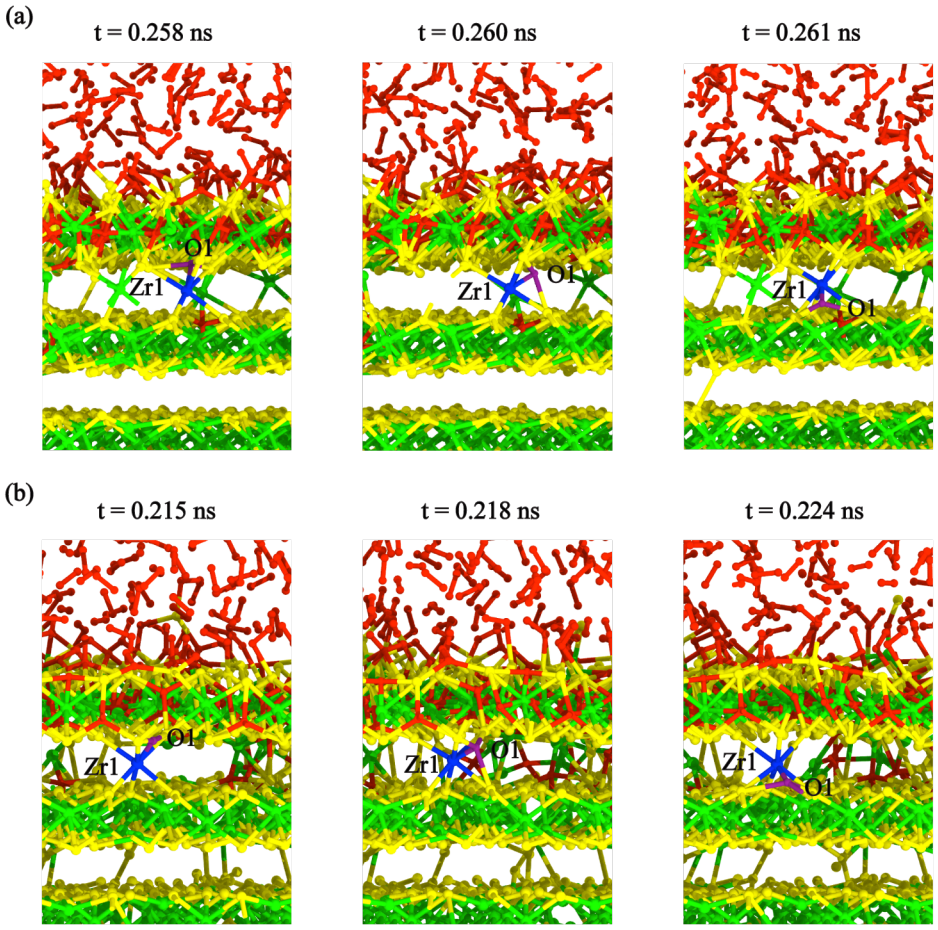


图 6。 0.1 吉帕下 ZrS_2 氧化的反应分子动力学模拟轨迹快照。**(a)** 和 **(b)** 中的两个示例展示了与内层键合的锆原子（标记为蓝色的 Zr1）协助氧原子（标记为紫色的 O1）传输的过程。

相关内容

支持信息

补充信息（PDF格式）。氧的化学势、锆-氧对分布函数、局部氧化物结构、扩散氧传输、系综的影响。补充视频1–3（MP4格式）。压力为0.1 吉帕（S1.mp4）、0.08 吉帕（S2.mp4）和0.06 吉帕（S3.mp4）条件下的氧化动力学。氧原子以黄色显示。锆原子根据其配位氧原子的数量着色，即没有配位氧原子的锆原子显示为红色，而与更多氧原子配位的锆原子则逐渐呈蓝色。为了更好地展现氧化物生长，氧化前沿的表面以青色显示，并省略硫原子以使图像更清晰。

作者贡献

R.J. 和 L.Y. 提出了研究问题，L.Y.、R.K.、A.N. 和 P.V. 设计了模拟。L.Y. 进行了密度泛函理论计算和反应分子动力学模拟。所有作者均参与讨论并撰写了稿件。

资助来源

本研究是计算材料科学计划的一部分，获得了美国能源部科学办公室基础能源科学项目的资助，资助编号为 DE-SC0014607（R.K.、A.N.、P.V.）。

利益冲突

作者声明不存在任何竞争性利益。

数据和材料可用性

所有数据均可在正文或补充信息中获取。

致谢

模拟工作在阿贡领导计算设施（通过美国能源部 INCITE 和 Aurora 早期科学计划）以及南加州大学高级研究计算中心进行。本研究由美国能源部科学办公室基础能源科学资助的计算材料科学计划支持，资助编号 DE-SC0014607（R.K.、A.N.、P.V.）。

参考文献

1. Li, Y.; Kang, J.; Li, J.，应变诱导 ZrS_2 单层从间接带隙向直接带隙转变：第一性原理计算。*RSC Adv* **2014年,** *4* (15), 7396-7401. 2. Moustafa, M.; Zandt, T.; Janowitz, C.; Manzke, R.，ZrS_xSe_2 单晶系列的生长与带隙测定。《物理评论*B*》 **2009,** *80* (3), 035206. 3. Fiori, G.; Bonaccorso, F.; Iannaccone, G.; Palacios, T.; Neumaier, D.; Seabaugh, A.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.，基于二维材料的电子学。*NatNanotechnol* **2014年,** *9* (10), 768-79. 4. Li, L.; Fang, X.; Zhai, T.; Liao, M.; Gautam, U. K.; Wu, X.; Koide, Y.; Bando, Y.; Golberg, D.，单根 ZrS_2 纳米带中的电输运与高性能光电导。*Adv Mater* **2010年,** *22* (37), 4151-4156.

5. Hamada, M.; Matsuura, K.; Hamada, T.; Muneta, I.; Kakushima, K.; Tsutsui, K.; Wakabayashi, H.，采用近中带隙氮化钛薄膜作为顶栅电极和肖特基势垒接触的 ZrS_2 对称双极场效应晶体管。日本应用物理学杂志 2021年, 60 (SB), SBBH05. 6. Wang, X.; Huang, L.; Jiang, X.-W.; Li, Y.; Wei, Z.; Li, J.，大面积 ZrS_2 原子级薄层。材料化学杂志 C 2016年, 4 (15), 3143-3148. 7. Reshak, A. H.; Auluck, S.，ZrX_2 （X=为 S、Se 和 Te）的电子与光学性质的理论研究。物理学B辑 2004年, 353 (3), 230-237. 8. Li, L.; Wang, H.; Fang, X.; Zhai, T.; Bando, Y.; Golberg, D.，利用 ZrS_2 纳米带网络制备的高性能肖特基太阳能电池。能源与环境科学 2011年, 4 (7), 2586-2590. 9. Jo, S. S.; Singh, A.; Yang, L.; Tiwari, S. C.; Hong, S.; Krishnamoorthy, A.; Sales, M. G.; Oliver, S. M.; Fox, J.; Cavalero, R. L.; Snyder, D. W.; Vora, P. M.; McDonnell, S. J.; Vashishta, P.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Jaramillo, R.，ZrS_xSe_{2-x} 和 MoS_2 晶体天然氧化的生长动力学与原子尺度机制。纳米快报 2020年, 20 (12), 8592-8599. 10. Zhang, M.; Zhu, Y.; Wang, X.; Feng, Q.; Qiao, S.; Wen, W.; Chen, Y.; Cui, M.; Zhang, J.; Cai, C.; Xie, L.，六方氮化硼上 ZrS_2 单层及少层的可控合成。美国化学会志 2015 年 , 137 (22), 7051-7054. 11. Zhou, S.; Wu, L.，紫外光固化聚氨酯/氧化锆纳米复合涂层的相分离与性质。大分子化学与物理 2008年, 209 (11), 1170-1181. 12. Luo, K.; Zhou, S.; Wu, L.; Gu, G.，通过接枝硅烷偶联剂分散并功能化非水合成的氧化锆纳米晶体。《朗缪尔》 2008年, 24 (20), 11497-11505. 13. Koch, T.; Ziemann, P.，钇稳定氧化锆薄膜在 Si(100) 上外延生长期间的硅化锆形成及通过降低温度下的离子束辅助沉积避免其形成。应用表面科学 1996年, 99 (1), 51-57. 14. Shim, J. H.; Chao, C.-C.; Huang, H.; Prinz, F. B.，用于固体氧化物燃料电池的氧化钇稳定氧化锆原子层沉积。化学材料 2007年, 19 (15), 3850-3854. 15. Miller, T. M.; Grassian, V. H.，环境催化：一氧化二氮在氧化锆上的吸附与分解。美国化学会志 1995年, 117 (44), 10969-10975. 16. Li, Y.; He, D.; Cheng, Z.; Su, C.; Li, J.; Zhu, Q.，钙盐对 ZrO_2 催化剂上异合成的影响。分子催化A辑 2001年, 175 (1), 267-275.

17. Chen, D.; Cao, L.; Huang, F.; Imperia, P.; Cheng, Y.-B.; Caruso, R. A.，合成直径可控、表面积高且孔径可变的单分散介孔二氧化钛微珠（14–23 纳米）。美国化学会志 **2010年，** *132*（12），4438-4444。18. Lu, D.; Wang, J.; Wang, L.; Du, D.; Timchalk, C.; Barry, R.; Lin, Y.，一种用于诊断有毒有机磷制剂暴露的新型基于纳米颗粒的一次性电化学免疫传感器。《先进功能材料》 **2011年，** *21*（22），4371-4378。19. Zhou, M.; Ahmad, A.，用于氧气传感应用的氧化钙稳定氧化锆固体电解质的合成、加工与表征。《材料研究通报》 **2006年，** *41*（4），690-696。20. Subramanian, A.; Carr, P. W.; McNeff, C. V.，使用喷雾干燥氧化锆微球从细胞培养上清液中分离免疫球蛋白。《色谱学*A*辑》**2000年，** *890*（1），15-23。21. Yan, B.; McNeff, C. V.; Chen, F.; Carr, P. W.; McCormick, A. V.，通过控制合成条件改进用于超快速色谱的氧化锆微球。《美国陶瓷学会志》 **2001年，** *84*（8），1721-1727。22. Xia, Y.; Zhang, C.; Wang, J.-X.; Wang, D.; Zeng, X.-F.; Chen, J.-F.，无需改性，合成具有可控晶相的透明水性 ZrO_2 纳米分散体，用于高折射率纳米复合薄膜。《朗缪尔》 **2018年，** *34*（23），6806-6813。23. Uduh, U. C.; Obodo, R. M.; Esaenwi, S.; Amaechi, C. I.; Asogwa, P. U.; Osuji, R. U.; Ezema, F. I.，ZrOS 纳米粉末的溶胶–凝胶合成、光学与结构表征。《溶胶-凝胶科学与技术杂志》 **2014年，** *71*（1），79-85。24. Zhang, Y.; Chen, H.-X.; Duan, L.; Fan, J.-B.，Janus 型 ZrOS 单层的结构、电子、弹性、介电、动力学、热学和光学性质：第一性原理研究。《固态通信》 **2021年，** *327*，114207。25. Li, Q.; Shi, L.; Wu, R.; Lin, C.; Bai, X.; Ouyang, Y.; Baraiya, B. A.; Jha, P. K.; Wang, J.，揭示 1T 相 VI 族二硫化物的化学反应性与氧化。《物理化学与化学物理》 **2019年，** *21*（31），17010-17017。26. Yang, L.; Tiwari, S. C.; Jo, S. S.; Hong, S.; Mishra, A.; Krishnamoorthy, A.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Jaramillo, R.; Vashishta, P.，揭示体相 ZrS_2的氧化机制。《*MRS Advances*》 **2021**。

27. Hu, Z.; Li, Q.; Lei, B.; Zhou, Q.; Xiang, D.; Lyu, Z.; Hu, F.; Wang, J.; Ren, Y.; Guo, R.; Goki, E.; Wang, L.; Han, C.; Wang, J.; Chen, W.，暗环境中少层黑磷的水催化氧化。*Angew Chem Int Ed* **2017年，** *56*（31），9131-9135。28. Reidy, K.; Mortelmans, W.; Jo, S. S.; Penn, A.; Wang, B.; Foucher, A.; Ross, F. M.; Jaramillo, R.，MoS_2平面氧化的动力学控制。*arXiv:2211.16789* **2022**。29. Deal, B. E.; Grove, A. S.，硅热氧化的一般关系。*J ApplPhys* **1965年，** *36*（12），3770-3778。30. Buijnsters, F. J.; Fasolino, A.; Katsnelson, M. I.，磁性 Peierls 势中畴壁运动与折 kink 的动力学。*Phys Rev Lett* **2014年，** *113*（21），217202。31. Zhu, T.; Li, J.; Yip, S.，硅中裂纹扩展的原子构型与能量学。*Phys Rev Lett* **2004年，** *93*（20），205504。32. Li, M.; Curnan, M. T.; Gresh-Sill, M. A.; House, S. D.; Saidi, W. A.; Yang, J. C.，铜氧化过程中外延氧化物岛异常的逐层生长。*Nat Commun* **2021年，** *12*（1），2781。33. Zhu, Q.; Pan, Z.; Zhao, Z.; Cao, G.; Luo, L.; Ni, C.; Wei, H.; Zhang, Z.; Sansoz, F.; Wang, J.，原子尺度上缺陷驱动的选择性金属氧化。*Nat Commun* **2021年，** *12*（1），558。34. Campbell, T.; Kalia, R. K.; Nakano, A.; Vashishta, P.; Ogata, S.; Rodgers, S.，使用可变电荷分子动力学模拟，在并行计算机上研究铝纳米团簇的氧化动力学。*Phys Rev Lett* **1999年，** *82*（24），4866-4869。35. Lai, S.; Byeon, S.; Jang, S. K.; Lee, J.; Lee, B. H.; Park, J.-H.; Kim, Y.-H.; Lee, S.，通过二维 HfS_2的可控化学转化制备 HfO_2/HfS_2 混合异质结构。*Nanoscale* **2018年，** *10*（39），18758-18766。36. Illarionov, Y. Y.; Knobloch, T.; Jech, M.; Lanza, M.; Akinwande, D.; Vexler, M. I.; Mueller, T.; Lemme, M. C.; Fiori, G.; Schwierz, F.; Grasser, T.，二维纳电子学用绝缘体：亟待弥合的差距。*Nat Commun* **2020年，** *11*（1），3385。37. Thompson, A. P.; Aktulga, H. M.; Berger, R.; Bolintineanu, D. S.; Brown, W. M.; Crozier, P. S.; in 't Veld, P. J.; Kohlmeyer, A.; Moore, S. G.; Nguyen, T. D.; Shan, R.; Stevens, M. J.; Tranchida, J.; Trott, C.; Plimpton, S. J.，LAMMPS——一种灵活的模拟

用于原子、介观和连续介质尺度的基于粒子的材料建模工具。计算物理通讯 **2022年,** *271*, 108171. 38. Nosé, S., 恒温分子动力学方法的统一表述。《化学物理杂志》 **1984,** *81* (1), 511-519. 39. Hoover, W. G., 正则动力学：平衡相空间分布。《物理评论*A*》**1985,** *31* (3), 1695-1697. 40. Kresse, G.; Furthmüller, J., 使用平面波基组进行第一性原理总能量计算的高效迭代方案。《物理评论*B*》 **1996年,** *54* (16), 11169. 41. Kresse, G.; Hafner, J., 液态金属的第一性原理分子动力学。《物理评论*B*》 **1993,***47* (1), 558-561. 42. Blöchl, P. E., 投影缀加波方法。《物理评论*B*》 **1994,** *50* (24), 17953-17979. 43. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., 简明的广义梯度近似。*Phys Rev Lett* **1996年,** *77* (18), 3865-3868. 44. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D., 布里渊区积分的特殊点。《物理评论*B*》**1976,** *13* (12), 5188-5192.

补充信息：压力依赖的逐层氧化锆硫化物$_2$(001)表面

Liqiu Yang、Rafael Jaramillo、Rajiv K. Kalia、Aiichiro Nakano 和 Priya Vashishta

通信请联系：anakano@usc.edu

1. 氧的化学势

假设N个氧分子表现为理想气体，在压力为 !、温度为 ", 时，化学势为

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \tag{S1}$$

通过吉布斯自由能，

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN = -SdT + Vdp + \mu dN. \tag{S2}$$

根据理想气体状态方程，!. $= N/$"，因此

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V = \frac{NkT}{p}. \tag{S3}$$

当只改变压力时，我们有

$$G(T,p) - G(T,p^0) = \int_{p^0}^{p} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp = NkT \ln\frac{p}{p^0}, \tag{S4}$$

因此

$$\mu_O(p,T) = \frac{1}{2}\mu_{O_2}(p,T) = \frac{1}{2}\left[E_{O_2} + \tilde{\mu}_{O_2}(p^0,T) + k_B T \ln\frac{p_{O_2}}{p^0}\right], \tag{S5}$$

其中 $!^0 = 1$ atm。取参考态 #o(!, ") 为孤立氧分子中的氧总能量 [1], $E_{O_2} = \#$, $_2$(" $= 0$ K, !) $= 0$,

$$\mu_O(p,T) = \frac{1}{2}\left[\tilde{\mu}_{O_2}(p^0,T) + k_B T \ln\frac{p_{O_2}}{p^0}\right] = \tilde{\mu}_O(p^0,T) + \frac{1}{2}k_B T \ln\frac{p}{p^0}. \tag{S6}$$

由于周围的 O_2 气氛形成了类似理想气体的储库 [2]，$\#_O(!^0,") = \#$ $\tilde{}_O^{O-rich}(!^0,"\ = 0@) + {}_1\frac{}{2}\Delta((\Delta", !^0, B_2) = {}_1\frac{}{2}[D(", !^0, O_2) - D(0\ K, !^0, O_2)$ $] - {}_1{}_2"[-(", !^0, O_2) - -(0\ K, !^0, O_2)]$。 – (S7)

#~ $_2$ ^{0}, ^{0} =, (! ") 可利用热化学表中 ! atm 下的 1 ~$_O$ ^{0}, 1 ^{2,3} 焓和熵获得（参见表 S 中的 # (! ") 值）。

为表征化学势的压力依赖性，我们引入 !*，其中 #o(!*，") $= 0$。表 S1 展示了不同温度下计算得到的 !* 值。计算值与 Soon 等人 给出的数值一致。[1]。在 300、600 和 900 K 下，他们报告的压力值分别为 10^9, 10^{10} 和 10^{11} atm。注意，从表 S1 可知，在 300 K 时为 $!^* = e^{20.888} = 1.179 \times 10^9 \cong 10^9$ atm，在 600 K 时为 $J^{23.596} = 1.768 \times 10^{10} \cong 10^{10}$ atm，在 900 K 时为 $J^{25.272} = 0.945 \times 10^{11} \cong 10^{11}$ atm。

2. 锆-氧对分布函数

为理解图 4 中氧化动力学所伴随的局部结构变化，我们计算了锆-氧对的部分对分布函数（图 S1）。在时间$t = 0.1$ 和

0 2 1 75 0 06, . 纳 0 08 0 1 = 0 3 0 6

秒时，在所有压力（ . . 和 . 吉帕）下，第一峰均位于 . Å 处，表明存在锆-氧化学键。然而，在 t . - . 纳秒时，在最高压力 0.1 吉帕下，对分布函数在距离大于 2 Å 处呈现出较强的关联，同时 1.75 Å 处的第一峰降低。这表明氧化物中存在结构无序，这可能是由于机械力使氧快速嵌入 ZrS_2 薄板，而没有足够时间形成明确的化学键网络所致。0.1 吉帕下的结构无序解释了为何与较低压力下相比，图 4b 中锆-氧键数有所减少，而图 4a 中氧化物生长深度却有所增加。

3. 局部氧化物结构

为考察局部氧化物结构，我们展示了压力为 0.1 吉帕时 0.6 纳秒的界面结构（图 S2）。可

4. 扩散氧传输

尽管在最高压力（0.1 吉帕）下氧化物前沿的反应性很高，氧仍通过连续非晶氧化物扩散

5. 系综的影响

为考察系综对氧化行为的影响，我们另外在等温等压（NPT）系综下进行了反应分子动力

NVT 模拟相同的氧化事件序列，包括关键的间隙闭合机制。图 S8 对比了压力为 0.1 吉帕时 NVT 和 NPT 模拟的快照，显示两者出现了相似的间隙闭合事件。

表 S1. 氧的化学势

!（K）	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\tilde{\mu}_O$(&^{0}, !) (eV)	0	-0.08	-0.17	-0.27	-0.38	-0.50	-0.61	-0.73	-0.85	-0.98	-1.10
)$_B$!（eV）	/	0.0086	0.0172	0.0258	0.0345	0.0431	0.0517	0.0603	0.0689	0.0775	0.0861
ln(&*⌈atm⌉)	/	18.568	19.727	20.888	22.049	23.209	23.596	24.204	24.659	25.272	25.530

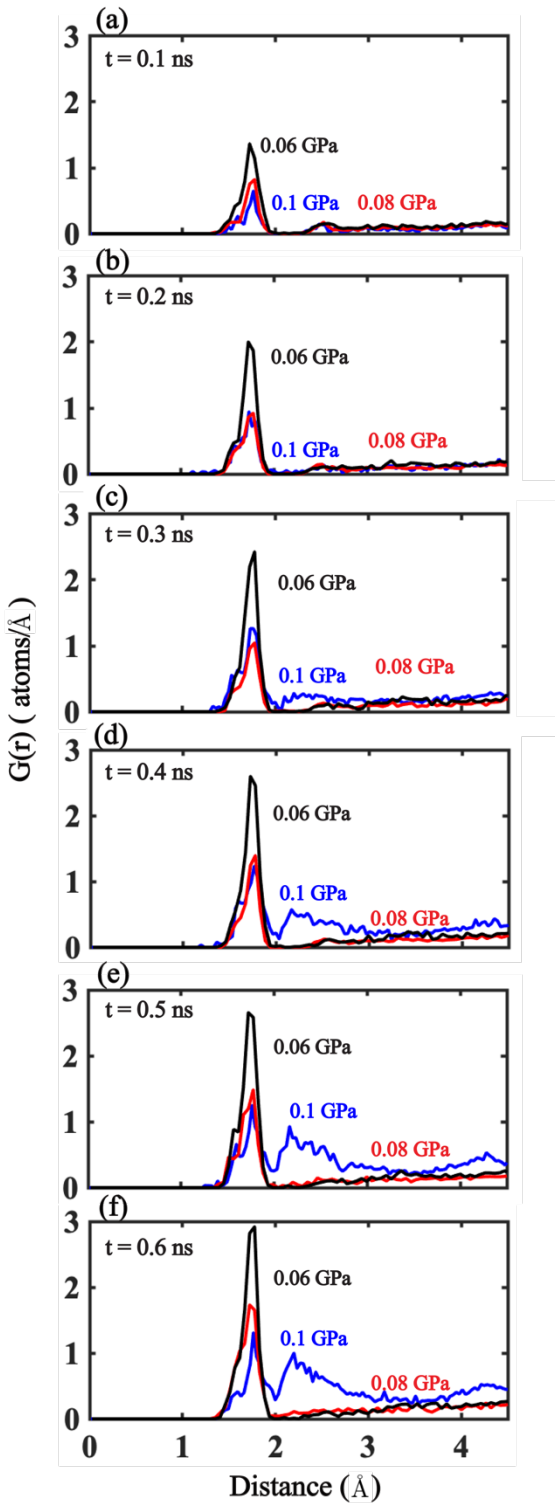


图 S 1 0 1, . **Zr-O 对分布函数的时间演化**。蓝色、红色和黑色曲线分别对应压力为 . . 和 . 吉帕时，在 *t* . 纳秒（**a**）、. 纳秒（**b**）、. 纳秒（**c**）、. 纳秒（**d**）、. 纳秒（**e**）和 . 纳秒（**f**）的情况。

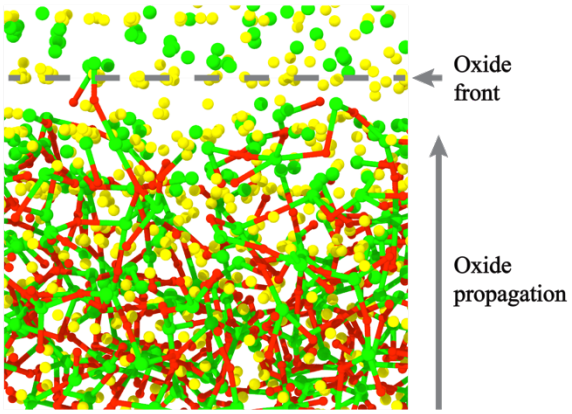


图 S2。压力为 0.1 吉帕时，0.6 纳秒处界面结构的快照。配色方案与正文中的图 1 相同。绘出 Zr-O键以突出显示氧化进程。

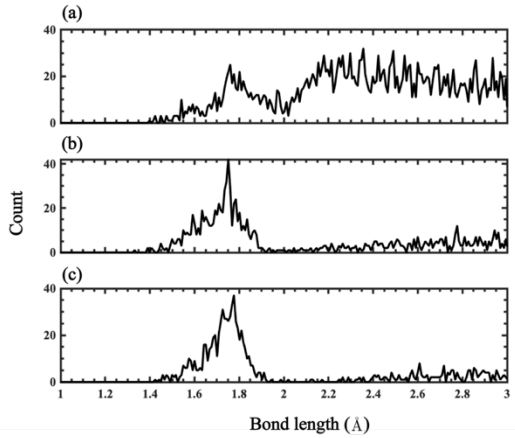


图 S3。 锆- 压力为 (a) 0.1 吉帕、(b) 0.08 吉帕和 (c) 0.06 吉帕时，0.6 纳秒处氧-锆键长分布 .

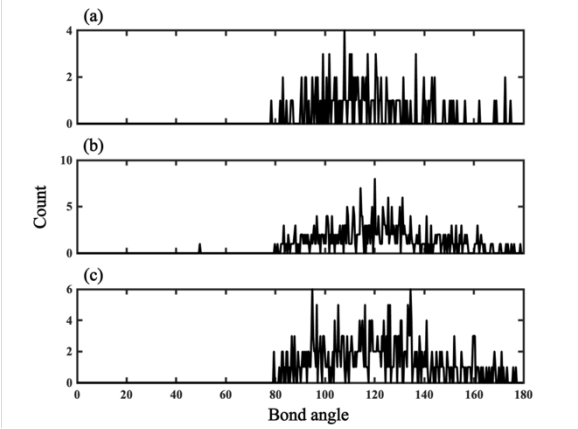


图 S4。 氧-锆 -氧键角分布：压力为 (a) 0.1 吉帕、(b) 0.08 吉帕和 (c) 0.06 吉帕时，0.6 纳秒处 a.

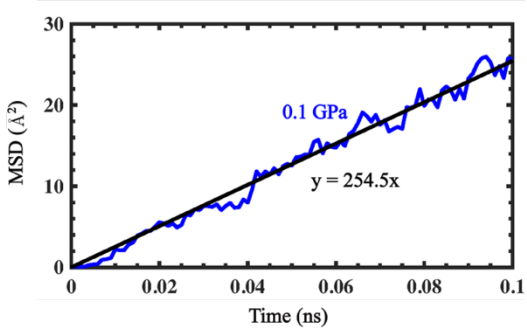


图 S5. 在压力为 0.1 吉帕的条件下，持续氧化开始后 0.16 纳秒时，非晶氧化物中氧原子的均方位移。

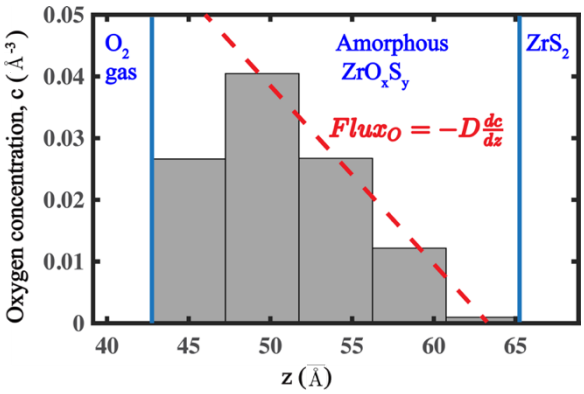


图 S6. 氧浓　　度在垂直于薄片的方向 z 上的分布；压力为 0.1 吉帕，时间为 0.47 纳秒　　.

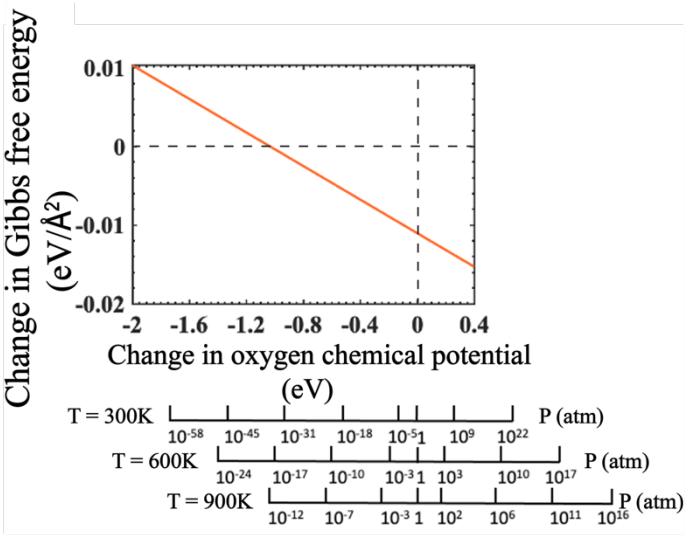


图 S7. 氧原子吸附导致的吉布斯自由能变化的压力依赖性。在不同氧化学势 $\Delta\#_O$ 下，氧在 ZrS_2(001) 表面吸附所导致的吉布斯自由能变化 ΔG。图下方的柱形图显示了不同温度下的对应压力。

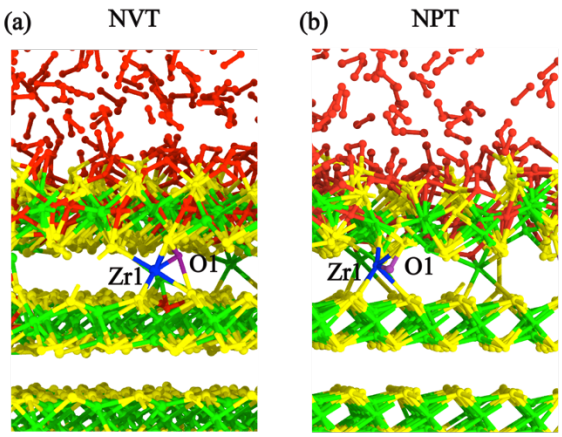


图 S8。快照展示了在 0.1 吉帕压力下，ZrS_2 氧化过程中氧通过间隙闭合的输运情况，分别对应于 (a) NVT 和 (b) NPT系综。配色方案与

补充影片1（MP4格式）
0.1 吉帕压力下的氧化动力学。氧原子以黄色显示。锆原子根据其配位氧原子的数量着色，即，未配位氧原子的锆原子呈红色，而配位氧原子数量越多，锆原子的颜色就越趋向蓝色。为更好地呈现氧化物生长，氧化前沿表面以青色显示，并省略硫原子以使画面更加清晰。

补充影片2（MP4格式）
0.08 吉帕压力下的氧化动力学。配色方案与补充影片1相同。

补充影片3（MP4格式）
压力为 0.06 吉帕时的氧化动力学。配色方案与补充影片1相同。

补充参考文献

1. Soon, A.; Todorova, M.; Delley, B.; Stampfl, C., Cu(111)上的氧吸附与表面氧化物稳定性：第一性原理研究。《物理评论*B*》**2006年,** *73* (16), 165424. 2. Reuter, K.; Scheffler, M., RuO_2(110)的组成、结构和稳定性随氧分压的变化。《物理评论*B*》**2001年,** *65* (3), 035406. 3. *JANAF*热化学表*[*电子资源*] / D.R. Stull* 和 *H. Prophet*，项目主任。美国商务部、国家标准局：华盛顿特区，1971年。4. Bouvier, P.; Djurado, E.; Lucazeau, G.; Le Bihan, T., 未掺杂四方纳米晶氧化锆的高压结构演变。《物理评论*B*》**2000年,** *62* (13), 8731-8737. 5. Smith, D. K.; Newkirk, W., 斜锆石（单斜 ZrO_2）的晶体结构及其与 ZrO_2多晶型的关系。《晶体学报》**1965年,** *18* (6), 983-991. 6. Zhao, Q.; Guo, Y.; Si, K.; Ren, Z.; Bai, J.; Xu, X., 范德华密度泛函理论研究体相和单层 ZrS_2, $ZrSe_2$, HfS_2, $HfSe_2$ 的弹性、电子和介电性质。《固体物理学报*B*辑》**2017年,** *254* (9), 1700033.