

# Optoelectronic

Open  
Access

## ORIGINAL ARTICLE

# Investigating the Thermal Conductivity of Single Layer Phosphorene

Narges Naghdiani<sup>1</sup>, Amir Abbas Sabouri Dodaran<sup>2\*</sup>

1 Ph.D. Student, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2 Associate Professor, Department of Physics, Payame Noor University, Tehran, Iran.

### Correspondence

Amir Abbas Sabouri Dodaran

Email: [sabouri@pnu.ac.ir](mailto:sabouri@pnu.ac.ir)

### How to cite

Naghdiani, N., Sabouri Dodaran, A.A. (2023). Investigating the thermal conductivity of single layer phosphorene. *Optoelectronic*, 5(2), 11-18.

### ABSTRACT

Phosphorene as an anisotropic crystal has been attracted a lot of attention. Since the anisotropy of the crystal is related to the anisotropic properties and it has wide applications, we decided to investigate the thermal properties of this material. In this article, the band structure and phonon spectrum of phosphorene have been calculated and then the spectral energy density has been obtained using the molecular dynamics method. The thermal conductivity of phosphorene is calculated for different phonon branches separately, which shows that in the zigzag direction just the LA branch and in the armchair direction both LA and TA branches play very important roles. Among the optical branches, the  $B_g^1$  has the greatest effect in both directions. On the other hand, with calculation of figure of merit (ZT) the phosphorene is presented as a good thermoelectric material to industry.

### KEYWORDS

2D Crystal, Phosphorene, Molecular Dynamics, Thermal Conductivity, Thermoelectric.

دوفصلنامه علمی  
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

## بررسی رسانندگی گرمایی فسفرین تک لایه

نرگس نقدیانی<sup>1</sup>، امیرعباس صبوری دودران<sup>2\*</sup>

### چکیده

فسفرین به عنوان یک بلور ناهمسانگرد توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. از آنجا که ناهمسانگردی بلور به ویژگی‌های ناهمسانگرد و کاربردهای وسیعی می‌انجامد، ما نیز بر آن شدیم که ویژگی‌های گرمایی این ماده را مورد بررسی قرار دهیم. در این مقاله ساختار نواری و طیف فونونی بلور تک‌لایه محاسبه شده و سپس با استفاده از روش دینامیک مولکولی، چگالی انرژی طیفی به دست آمده است. رسانندگی گرمایی فسفرین برای شاخه‌های مختلف فونونی به صورت مجزا محاسبه شده که نشان می‌دهد در راستای زیگزاگ شاخه LA و آرمچیر هر دو شاخه LA و TA نقش بسیار مهمی در رسانندگی گرمایی دارند. در بین شاخه‌های اپتیکی نیز  $B^1_g$  بیشترین تاثیر را در رسانندگی در هر دو راستا دارد. از سوی دیگر رسانندگی گرمایی الکترونی نیز مورد محاسبه قرار می‌گیرد و این ماده به عنوان یک ترموالکتریک خوب به صنعت معرفی می‌گردد.

### واژه‌های کلیدی

بلور دوبعدی، فسفرین، دینامیک مولکولی، رسانندگی گرمایی، ترموالکتریک.

1 دانشجوی دکتری فیزیک، دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران.  
2 دانشیار، گروه فیزیک دانشگاه پیام‌نور، تهران، ایران.

نویسنده مسئول:

امیرعباس صبوری دودران

رایانامه: [sabouri@pnu.ac.ir](mailto:sabouri@pnu.ac.ir)

استناد به این مقاله:

نرگس نقدیانی، امیرعباس صبوری دودران (1402). بررسی رسانندگی گرمایی فسفرین تک‌لایه. دوفصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 5(2)، 11-18.

## مقدمه

انرژی طیفی<sup>1</sup> (SED) با استفاده از دینامیک مولکولی (MD) است.

برای محاسبه SED به سرعت و موقعیت اتم‌ها در ابرسلول نیاز داریم [25-36] که این کمیت‌ها با استفاده از رهیافت دینامیک مولکولی [37] و نرم‌افزاری مانند لمپس [38] قابل محاسبه می‌باشند. به این ترتیب چگالی انرژی طیفی به صورت تابعی از فرکانس به دست خواهد آمد که با رسم این تابع خواهیم دید قله‌هایی در نمودار ظاهر می‌شوند. مکان این قله‌ها فرکانس‌هایی هستند که بردار موج مربوط به آن نمودار در آن فرکانس‌ها، خطوط منحنی مربوط به پاشندگی فونون را قطع می‌کنند. اگر نیم‌پهنای این قله‌ها مشخص شود، به زمان واهلش دست می‌یابیم که در واقع کلید محاسبه رسانندگی گرمایی است. به این ترتیب رسانندگی گرمایی شبکه به دست خواهد آمد که باتوجه به ناهمسانگرد بودن ساختار فسفرین، می‌توانیم ببینیم که رسانندگی گرمایی آن نیز به راستا وابسته است و این ویژگی می‌تواند کاربردهای خاصی را در پی داشته باشد [22, 39, 40].

تمام ابزارهای الکترونیکی در حین کار، گرما تولید می‌کنند. بنابراین استفاده از مواد ترموالکتریک به عنوان ترانزیستور اثر میدان که بتواند مانند یک کانال خنک‌کننده عمل کند و گرمای اضافی را به انرژی الکتریکی تبدیل نماید بسیار مفید خواهد بود. این کار می‌تواند از تخریب و یا کاهش کارایی ابزارها در اثر گرما جلوگیری کند. در واقع تبدیل انرژی حرارتی به الکتریکی توسط مواد ترموالکتریک می‌تواند نقش مهمی در ذخیره انرژی و حفظ محیط‌زیست داشته باشد.

زمانی یک ماده ترموالکتریک می‌تواند کارایی بالا داشته باشد که به طور هم‌زمان هدایت گرمایی آن پایین و رسانندگی الکتریکی آن بالا باشد. در نتیجه فسفرین با رسانندگی گرمایی بسیار پایین‌تر از گرافین می‌تواند گزینه مناسبی برای یک ماده ترموالکتریک باشد [41].

## شیوه محاسبه

محاسبه گاف انرژی در نیم‌رساناها و به‌ویژه در بلورهای دوبعدی چندان ساده نیست. به دست آوردن گاف انرژی دقیق باتوجه به محدودیت‌های محاسباتی و تقریب‌هایی که از دقت کار می‌کاهند ما را با چالش‌هایی روبرو می‌سازد که برای عبور از آن‌ها نیاز به تغییر تقریب‌ها تا رسیدن به جواب مناسب داریم. از آنجاکه تقریب LDA گاف انرژی را کمتر از مقدار تجربی به ما می‌دهد لذا بهتر

پس از کشف تصادفی گرافین در سال 2004 [1]، شاید کسی تصور نمی‌کرد که این کشف، آغازی برای دسته جدیدی از مواد باشد [2-4]. بلورهای دوبعدی بسیاری از سال 2004 تاکنون به دنیای علم معرفی شده‌اند که هر یک کاربردها و ویژگی‌های متفاوتی دارند. در این میان هدف این پژوهش بررسی بلور فسفرین است.

فسفر در سال 1669 کشف شد [5]. بلور فسفر به صورت خالص در طبیعت یافت نمی‌شود و در واقع آنچه که به طور طبیعی وجود دارد فسفات است [6]. فسفر دارای چند آلوتروپ است که با رنگ‌های مختلف مشخص می‌شوند. فسفر سفید، فسفر سیاه، فسفر قرمز و فسفر بنفش. فسفر سیاه تنها آلوتروپ فسفر است که ساختار لایه‌لایه دارد و این ویژگی آن را مستعد تبدیل شدن به یک بلور دوبعدی می‌سازد [7]، زیرا لایه‌های آن با پیوند ضعیف و اندروالس به یکدیگر متصل شده‌اند [8]. اگر یک یا چند لایه از بلور فسفر را جدا کنیم آنچه خواهیم داشت فسفرین نام دارد که در آن هر اتم فسفر با سه اتم مجاور پیوند برقرار می‌کند [9]. فسفرین اولین بار در سال 2014 به صورت آزمایشگاهی لایه‌برداری شد [10] و پس از آن شاهد مقالات بسیاری بودیم که مدام ویژگی‌ها و کاربردهای جدیدی از این ماده را رونمایی می‌کردند [10-20]. طیف مقالات چاپ‌شده در مورد فسفرین آنقدر وسیع بود که هر پژوهشگری را به مطالعه تشویق می‌کرد. آنچه که ما را بر آن داشت تا در این پژوهش به بررسی رسانندگی گرمایی فسفرین بپردازیم، بحران انرژی و نیاز دنیا به انرژی‌های تجدیدپذیر است. در سال‌های اخیر مقالات بسیاری در مورد ویژگی‌های حرارتی فسفرین نوشته شده است [21-24]، با این حال بررسی یک ماده از دید یک سیستم پویا می‌تواند بسیار جالب توجه باشد.

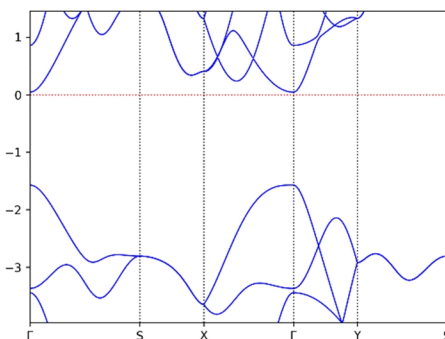
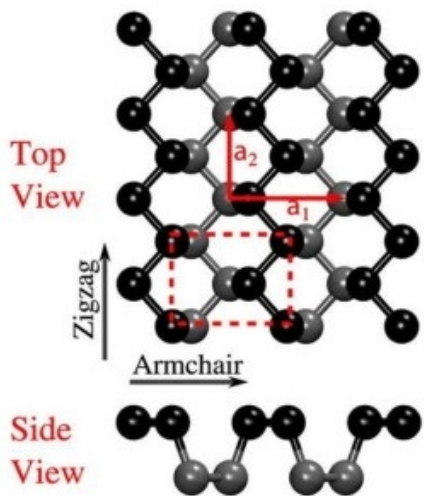
فسفر سیاه دارای گاف انرژی از مرتبه  $0/3$  الکترون ولت می‌باشد که با کم شدن هر یک لایه از بلور حجیم، اندکی به این گاف افزوده می‌شود. رسانندگی گرمایی می‌تواند توسط فونون‌ها و یا الکترون‌ها صورت پذیرد. اما ارتعاشات فونونی نقش بسیار موثری در ترابرد حرارتی نیم‌رساناها دارند. در واقع زمان واهلش یک پارامتر چالش‌برانگیز برای محاسبه رسانندگی گرمایی است، لذا یکی از روش‌هایی که می‌تواند راهگشا باشد محاسبه چگالی

عبارت  $S^2S$  را به عنوان عامل توان<sup>3</sup> می شناسند که معیاری برای سنجش خاصیت ترموالکتریک در ماده است.

### محاسبات

ساختار بلور فسفرین با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو و رهیافت DFT-LDA [42] بهینه شده و پارامترهای شبکه به صورت  $a_1 = 4.624 \text{ \AA}$  و  $a_2 = 3.303 \text{ \AA}$  به دست آمده اند، که مطابقت خوبی با مقالات منتشر شده پیشین دارند [10]. در راستای z نیز برای اجتناب از برهمکنش بین لایه ها، پارامتر شبکه 32 آنگستروم در نظر گرفته شده است.

باتوجه به اینکه شبه پتانسیل های LDA گاف انرژی را کوچک تر از مقدار واقعی به دست می دهند، لذا برای محاسبه نوارهای انرژی از شبه پتانسیل HSE06 استفاده شده است و چنان که در شکل 1 نیز نمایش داده شده، مقدار گاف انرژی برابر 1/051 به دست آمده است.



شکل 1. ساختار بلوری و ساختار نواری بلور فسفرین با استفاده از شبه پتانسیل HSE06

است از سایر روش ها مانند HSE06 استفاده شود تا مقدار گاف انرژی به مقدار واقعی نزدیک تر باشد [42].

از سوی دیگر برای به دست آوردن رسانندگی گرمایی شبکه به زمان واهلش فونون ها نیاز داریم. اگر تابع انرژی طیفی را به دست آورده و برحسب فرکانس رسم کنیم، پیکهایی را مشاهده خواهیم کرد که می تواند راهگشای ما برای به دست آوردن زمان واهلش فونون ها باشد. در واقع زمان واهلش با پهناي قله در نیم ارتفاع (FWHM) برابر است. مکان این قله ها نیز از روی طیف پاشندگی فونون مشخص می گردد. تابع انرژی طیفی به صورت زیر تعریف می شود:

$$F(k, \omega) = \sum_u^{3n} F_1(\omega) = \frac{1}{4\pi t_0} \sum_{\alpha, b}^{3, n} \frac{m_b}{N_c} \left| \sum_l^N \int_0^{t_0} \ddot{u}_\alpha^{l, b}(t) e^{ik \cdot r_0^l - i\omega t} \right|^2 \quad (1)$$

در این رابطه  $\ddot{u}_\alpha^{l, b}$  سرعت b امین اتم از امین سلول در راستای  $\alpha$ ،  $r_0^l$  موقعیت اولیه هر اتم از سلول l ام،  $m_b$  جرم اتم b در سلول،  $N_c$  تعداد سلول ها است که در سیستم های تک جرمی از  $N_c$  و  $m_b$  در جمع می توان صرف نظر کرد. در نهایت تابع SED برحسب  $\omega$  به دست می آید. به این ترتیب زمان واهلش به ازای هر مد به دست خواهد آمد و در نهایت زمان واهلش از رابطه زیر به دست می آید:

$$k_{l, x} = \sum_k \sum_u C_v(k, u) v_{g, x}^2(k, u) t(k, u) \quad (2)$$

که در آن  $C_v$  ظرفیت گرمایی است

$$C_v = \frac{k_B x^2 e^x}{V [e^x - 1]^2} \quad (3)$$

در این رابطه  $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$  و  $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$  می باشد،  $\omega$  بیانگر فرکانس،  $\hbar$  ثابت پلانک /  $2\pi$  حجم سلول شبیه سازی،  $v_g$  سرعت گروه و  $t$  زمان واهلش فونون است [26, 28, 30, 31].

خاصیت ترموالکتریک در مواد از طریق پارامتری به نام معیار شایستگی<sup>1</sup> مشخص می شود که با رابطه زیر به دست می آید:

$$ZT = \frac{S^2 s T}{(k_p + k_e)} \quad (4)$$

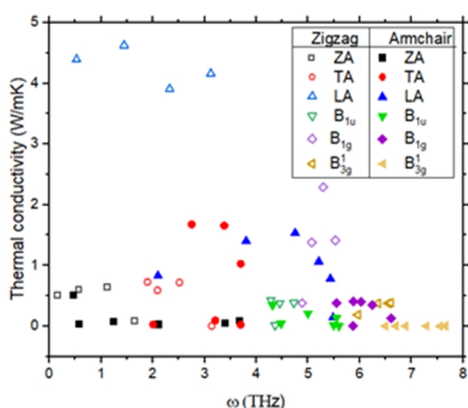
که در آن S ثابت سیبک<sup>2</sup>، s رسانندگی الکتریکی، T دمای مطلق و  $k_p$  و  $k_e$  به ترتیب رسانندگی گرمایی الکترونی و فونونی می باشند [43]. اگر معیار شایستگی یک ماده از عدد یک به بالا باشد، آن را در دسته مواد ترموالکتریک خوب دسته بندی می کنند.

بودن مقدار تجربی می‌تواند به‌خاطر اثرات بین لایه‌ای در فسفر سیاه حجیم باشد.

با محاسبه رسانندگی گرمایی به ازای هر مد ارتعاشی درخواهیم یافت که در هر دو راستای زیگزگ و آرمچیر، شاخه ZA کمترین مقدار را دارد و شاخه LA بیشترین تاثیر را در رسانندگی راستای زیگزگ دارد.

فسفرین در مقایسه با گرافین دارای رسانندگی گرمایی پایین‌تری می‌باشد. در گرافین نوسانات در راستای خارج از صفحه ZA نقش بسیار تاثیرگذاری دارد [35, 46, 47] در حالی که در فسفرین این نقش بسیار ناچیز است [48, 49]. به نظر می‌رسد شکل ساختاری خاص فسفرین که آن را از حالت تخت در یک صفحه خارج می‌کند و تقارن ساختاری را در راستای Z می‌شکند و باعث پراکندگی فونون‌های بیشتری در راستای خارج از صفحه (ZA) می‌گردد، دلیل این کاهش باشد. هرچند این کاهش اثرگذاری شاخه ZA باعث کاهش رسانندگی گرمایی فسفرین در مقایسه با گرافین می‌گردد ولی ساختار ویژه فسفرین باعث می‌شود که این ماده منحصربه‌فرد باشد؛ به‌طوری‌که رسانندگی گرمایی در راستای زیگزگ چیزی حدود دوبرابر راستای آرمچیر است. در مجموع در شاخه‌های آکوستیکی، شاخه LA و در شاخه‌های اپتیکی شاخه  $B_{1g}^1$  بیشترین تاثیر را در رسانندگی دارند [45].

نقش مدهای مختلف ارتعاشی در رسانندگی گرمایی فسفرین در شکل 3 آمده است.



شکل 3. رسانندگی گرمایی فونونی فسفرین به تفکیک مدهای نوسانی در دو راستای آرمچیر و زیگزگ [45]

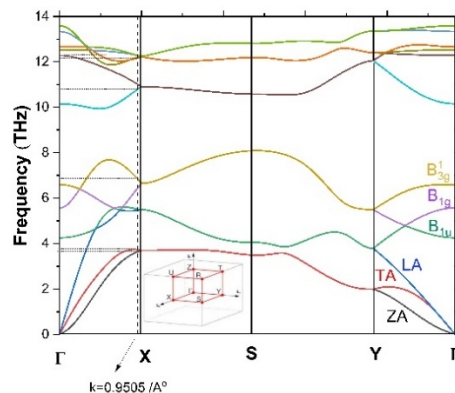
طیف پاشندگی فونونی برای یک ابرسلول با 80 اتم با استفاده از نرم‌افزار فونوپای [44] محاسبه شده که مطابقت خوبی با مقالات پیشین دارد [40]. محاسبات مربوط به دینامیک مولکولی با 432 اتم و گام زمانی 0/1 فمتوثانیه و یک میلیون گام در دمای 300 درجه کلوین با استفاده از نرم‌افزار لمپس انجام گرفته است [38]. با محاسبه سرعت و موقعیت اتم‌ها توسط دینامیک مولکولی، می‌توانیم چگالی انرژی طیفی را به‌ازای هر  $k$  مجاز به‌دست آوریم. بردارهای موج مجاز از رابطه زیر به‌دست می‌آیند:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{N} \left[ \frac{n_x}{a} \hat{i} + \frac{n_y}{b} \hat{j} \right] = \sum_{\alpha} b_{\alpha} \frac{n_{\alpha}}{N_{\alpha}} \quad (5)$$

در این معادله داریم:

$$-\frac{N}{2} < (n_x, n_y) < \frac{N}{2} \quad (6)$$

که  $N$  تعداد سلول واحد در هر راستا و  $a$  و  $b$  پارامترهای شبکه و  $\alpha$  نشان‌دهنده‌ی جهت است. برای انجام محاسبات یک ابرسلول 12 در 9 در نظر گرفته شده است که در نتیجه مقادیر بردار موج مجاز در راستای G-X عبارت است از:  $k=0.1584, 0.3168, 0.4752, 0.6336, 0.7920, 0.9505$  در راستای G-Y داریم  $k=0.1509, 0.3018, 0.4527, 0.6036$ .



شکل 2. نمودار پاشندگی فونونی در فسفرین (شکل رنگی)

بردار موج جهت محاسبات چگالی انرژی طیفی مشخص شده است [45].

از آنجا که فسفرین ساختار ناهمسانگرد دارد، رسانندگی گرمایی نیز در دو راستای آرمچیر و زیگزگ تفاوت چشمگیری با یکدیگر خواهند داشت. مقادیری که در این پژوهش برای رسانندگی گرمایی به‌دست آمده است،  $13/45$  W/mK در راستای آرمچیر و  $28/97$  W/mK در راستای زیگزگ می‌باشد که به نظر می‌رسد با مقادیر تجربی که  $12/1$  W/mK در فسفر سیاه حجیم و بدون راستا گزارش شده است [41]؛ هم‌خوانی دارد. پایین‌تر

از آنجاکه فسفرین یک نیم رسانا است لذا هم الکترون ها و هم فونون ها در رسانندگی گرمایی سهیم هستند؛ هرچند پیش بینی می شود سهم فونون ها بیشتر باشد اما از سهم الکترون ها نیز نمی توان چشم پوشی کرد.

محاسبات مربوط به سهم الکترونی رسانندگی گرمایی با استفاده از نرم افزار بولتزترپ [50] انجام شده و ویژگی هایی مانند رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی، ضریب سیبک و ضریب ترموالکتریک در هر دو راستای آرمچیر و زیگزگ محاسبه شده اند.

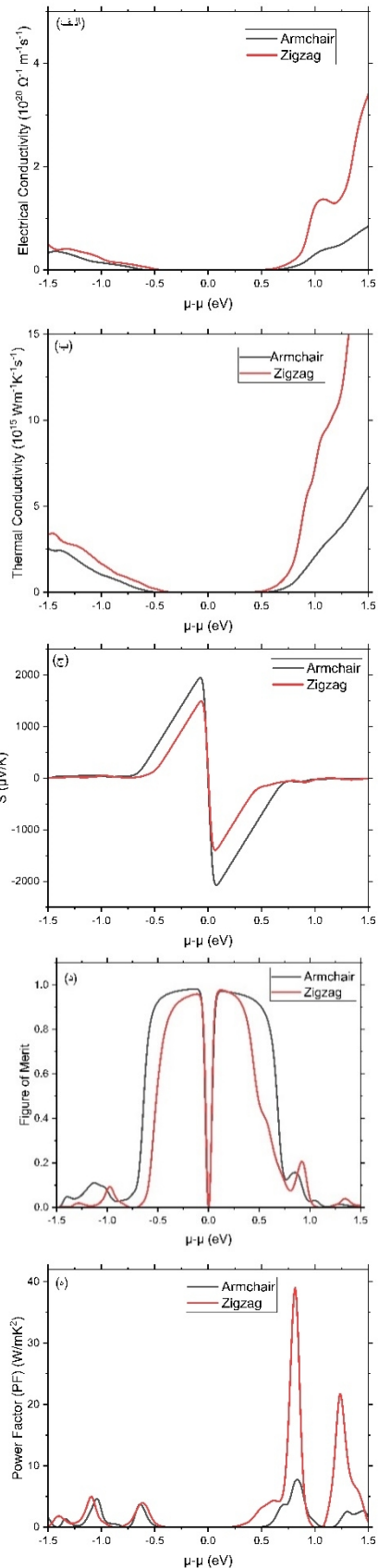
در انجام این محاسبات انرژی قطع برابر 120 الکترون ولت و تعداد نقاط کلیدی 12 در 12 در نظر گرفته شده است. این نتایج در شکل 4 آمده است.

چنان که مشاهده می شود ویژگی ناهمسانگردی در سهم الکترونی رسانندگی نیز به وضوح قابل مشاهده است. این تفاوت ویژگی ها در دو راستای زیگزگ و آرمچیر ناشی از ساختار ویژه فسفرین است که موجب می شود حرکت و پراکندگی چه در مورد الکترون ها و چه در مورد فونون ها در دو راستای مختلف به یک میزان اتفاق نیفتد و در نتیجه بتوان این ماده را به عنوان یک قطعه خاص در صنعت نانو معرفی نمود.

باتوجه به مقادیر به دست آمده برای معیار شایستگی (ZT) که 0/98 در راستای آرمچیر و 0/97 در راستای زیگزگ به دست آمده است، می توان فسفرین را در دسته مواد ترموالکتریک دسته بندی نمود. چنان که در شکل 4 د نیز نشان داده شده است، معیار شایستگی در راستای آرمچیر بالاتر از راستای زیگزگ است و نزدیکی آن به عدد یک نشان می دهد که فسفرین یک ماده ترموالکتریک خوب می باشد، که باتوجه به دوبردی بودن این بلور می تواند نقش چشم گیری در ساخت ابزارهای ترموالکتریک در ابعاد نانو داشته باشد.

### نتیجه گیری

در این پژوهش محاسبات مربوط به نوارهای انرژی، طیف پاشندگی فونونی و چگالی انرژی طیفی انجام گرفته است. با استفاده از نمودار چگالی انرژی طیفی، زمان واهلش فونون ها به دست آمده و در نهایت رسانندگی گرمایی فسفرین در دمای 300 درجه کلین و در دو راستای زیگزگ و آرمچیر به دست آمد که باتوجه به ناهمسانگرد بودن ساختار فسفرین، رسانندگی گرمایی نیز تفاوت قابل ملاحظه ای در دو راستا دارد. رسانندگی گرمایی در مقایسه با گرافین مقدار بسیار



شکل 4. مقایسه (الف) رسانندگی الکتریکی، (ب) رسانندگی گرمایی الکترونی، (ج) ضریب سیبک، (د) معیار شایستگی ترموالکتریک و (ه) عامل توان، در دو راستای آرمچیر و زیگزگ برای فسفرین

فسفرین یک ترموالکتریک نسبتاً خوب در دمای اتاق می‌باشد. با توجه به اینکه فسفرین یک بلور دوبعدی است، و همین‌طور خاصیت ترموالکتریک آن در دمای اتاق، می‌توان آن را به‌عنوان یک ماده ترموالکتریک بسیار تاثیرگذار در ابعاد نانو معرفی نمود.

کمتری دارد که به نظر می‌رسد به‌خاطر کم‌رنگ شدن نقش شاخه ZA در رسانندگی گرمایی باشد. در میان شاخه‌های آکوستیکی شاخه LA بیشترین نقش را در راستای زیگزگ از خود نشان می‌دهد. در شاخه‌های اپتیکی نیز شاخه  $B_1^1$  نقش موثری در هر دو راستای زیگزگ و آرمچیر دارد. از سوی دیگر محاسبات نشان می‌دهد که

## منابع

- [1] Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature materials*, 2007. 6(3): p. 183-191.
- [2] Bhimanapati, G.R., et al., Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 2015. 9(12): p. 11509-11539.
- [3] Molle, A. and C. Grazianetti, *Xenes: 2D Synthetic Materials Beyond Graphene*. 2022: Elsevier.
- [4] Abdollah, H.M., et al., Investigation into thermoelectric properties of M (M= Hf, Zr) X<sub>2</sub> (X= S, Se, Te) nanotubes using first-principles calculation. *Solid State Communications*, 2021. 336: p. 114289.
- [5] Weeks, M.E., The discovery of the elements. XXI. Supplementary note on the discovery of phosphorus. *Journal of Chemical Education*, 1933. 10(5): p. 302.
- [6] Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. 2012: Elsevier.
- [7] Baba, M., et al., Electrical properties of black phosphorus single crystals prepared by the bismuth-flux method. *Japanese journal of applied physics*, 1991. 30(8R): p. 1753.
- [8] Bridgman, P., Two new modifications of phosphorus. *Journal of the American chemical society*, 1914. 36(7): p. 1344-1363.
- [9] Cai, Y., G. Zhang, and Y.-W. Zhang, *Phosphorene: Physical Properties, Synthesis, and Fabrication*. 2019: CRC Press.
- [10] Liu, H., et al., The effect of dielectric capping on few-layer phosphorene transistors: Tuning the Schottky barrier heights. *IEEE Electron Device Letters*, 2014. 35(7): p. 795-797.
- [11] Jain, A. and A.J. McGaughey, Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene. *Scientific reports*, 2015. 5(1): p. 8501.
- [12] Zhu, L., G. Zhang, and B. Li, Coexistence of size-dependent and size-independent thermal conductivities in phosphorene. *Physical Review B*, 2014. 90(21): p. 214302.
- [13] Ong, Z.-Y., et al., Strong thermal transport anisotropy and strain modulation in single-layer phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. 118(43): p. 25272-25277.
- [14] Akhtar, M., et al., Recent advances in synthesis, properties, and applications of phosphorene. *npj 2D Materials and Applications*, 2017. 1(1): p. 5.
- [15] Chaudhary, V., et al., Phosphorene-an emerging two-dimensional material: recent advances in synthesis, functionalization, and applications. *2D Materials*, 2022.
- [16] Batmunkh, M., M. Bat-Erdene, and J.G. Shapter, Phosphorene and phosphorene-based materials—prospects for future applications. *Advanced Materials*, 2016. 28(39): p. 8586-8617.
- [17] Eswaraiah, V., et al., Black phosphorus nanosheets: synthesis, characterization and applications. *Small*, 2016. 12(26): p. 3480-3502.
- [18] Guo, Y., et al., Atomic structures and electronic properties of phosphorene grain boundaries. *2D Materials*, 2016. 3(2): p. 025008.
- [19] Tareen, A.K., et al., Recent development in emerging phosphorene based novel materials: Progress, challenges, prospects and their fascinating sensing applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2022. 65: p. 100336.
- [20] Xu, W. and G. Zhang, Remarkable reduction of thermal conductivity in phosphorene phononic crystal. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. 28(17): p. 175401.
- [21] Liu, X., et al., Remarkable role of grain boundaries in the thermal transport properties of phosphorene. *ACS omega*, 2020. 5(28): p. 17416-17422.
- [22] Liu, T.-H. and C.-C. Chang, Anisotropic thermal transport in phosphorene: effects of crystal orientation. *Nanoscale*, 2015. 7(24): p. 10648-10654.
- [23] Qin, G. and M. Hu, Thermal transport in phosphorene. *Small*, 2018. 14(12): p. 1702465.
- [24] Hong, Y., J. Zhang, and X.C. Zeng, Thermal transport in phosphorene and phosphorene-based materials: A review on numerical studies. *Chinese Physics B*, 2018. 27(3): p. 036501.
- [25] Ladd, A.J., B. Moran, and W.G. Hoover, Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics. *Physical Review B*, 1986. 34(8): p. 5058.
- [26] McGaughey, A.J. and M. Kaviany, Quantitative validation of the Boltzmann transport equation



- phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation. *Physical Review B*, 2004. 69(9): p. 094303.
- [27] McGaughey, A.J. and M. Kaviani, Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction. *Advances in heat transfer*, 2006. 39: p. 169-255.
- [28] Thomas, J.A., et al., Predicting phonon dispersion relations and lifetimes from the spectral energy density. *Physical Review B*, 2010. 81(8): p. 081411.
- [29] Larkin, J., et al., Comparison and evaluation of spectral energy methods for predicting phonon properties. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2014. 11(1): p. 249-256.
- [30] Turney, J.E., et al. Predicting phonon properties from molecular dynamics simulations using the spectral energy density. in *ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference*. 2011.
- [31] Feng, T. and X. Ruan, Quantum mechanical prediction of four-phonon scattering rates and reduced thermal conductivity of solids. *Physical Review B*, 2016. 93(4): p. 045202.
- [32] Feng, T. and X. Ruan, Prediction of spectral phonon mean free path and thermal conductivity with applications to thermoelectrics and thermal management: a review. *Journal of Nanomaterials*, 2014. 2014.
- [33] Anees, P., M. Valsakumar, and B. Panigrahi, Temperature dependent phonon frequency shift and structural stability of free-standing graphene: a spectral energy density analysis. *2D Materials*, 2015. 2(3): p. 035014.
- [34] Feng, T., B. Qiu, and X. Ruan, Anharmonicity and necessity of phonon eigenvectors in the phonon normal mode analysis. *Journal of Applied Physics*, 2015. 117(19): p. 195102.
- [35] Qiu, B. and X. Ruan, Reduction of spectral phonon relaxation times from suspended to supported graphene. *Applied Physics Letters*, 2012. 100(19): p. 193101.
- [36] Jiang, J.-W., H.S. Park, and T. Rabczuk, Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS<sub>2</sub>): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 2013. 114(6): p. 064307.
- [37] Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 1984. 81(1): p. 511-519.
- [38] Plimpton, S., Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics*, 1995. 117(1): p. 1-19.
- [39] Jiang, J.-W., Thermal conduction in single-layer black phosphorus: highly anisotropic? *Nanotechnology*, 2015. 26(5): p. 055701.
- [40] Fei, R., et al., Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene. *Nano letters*, 2014. 14(11): p. 6393-6399.
- [41] Slack, G.A., Thermal conductivity of elements with complex lattices: B, P, S. *Physical Review*, 1965. 139(2A): p. A507.
- [42] Giannozzi, P., et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 2009. 21(39): p. 395502.
- [43] Goldsmid, H.J., Introduction to thermoelectricity. Vol. 121. 2010: Springer.
- [44] Togo, A. and I. Tanaka, First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 2015. 108: p. 1-5.
- [45] Naghdiani, N. and A.A.S. Dodaran, Lattice thermal conductivity calculation of phosphorene using molecular dynamics and spectral energy density. *Solid State Communications*, 2023: p. 115263.
- [46] Mafakheri, M. and A.A.S. Dodaran, Graphene phonons lifetime and mean free path using ab initio molecular dynamics and spectral energy density analysis. *Physica Scripta*, 2021. 96(6): p. 065702.
- [47] Yousefi, F., M. Shavikloo, and M. Mohammadi, Non-equilibrium molecular dynamics study on radial thermal conductivity and thermal rectification of graphene. *Molecular Simulation*, 2019. 45(8): p. 646-651.
- [48] Qin, G., et al., Anisotropic intrinsic lattice thermal conductivity of phosphorene from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015. 17(7): p. 4854-4858.
- [48] Lindsay, L., D. Broido, and N. Mingo, Flexural phonons and thermal transport in graphene. *Physical Review B*, 2010. 82(11): p. 115427.
- [50] Madsen, G.K. and D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 2006. 175(1): p. 67-71.