بررسی پایداری حرارتی نانوصفحه BC_2N با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

رسولی، هادی[1]؛ داودی، جمال[1]

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان

چکیده

در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به بررسی پایداری حرارتی نانوصفحه BC_2N که ساختاری با پایه سه‌گانه بور، کربن و نیتروژن و شبکه شش ضلعی است، پرداخته شد. این نانوساختار به دلیل رسانایی حرارتی و استحکام بالا، نامزد جذاب‌تری برای کاربردهای حرارتی نسبت به گرافین است. پتانسیل بین ذره‌ای Tersoff برای بیان برهمکنش بین اتم‌های بور، کربن و نیتروژن استفاده شد و پس از اعمال شرایط مرزی دوره‌ای و برای به تعادل رساندن نانوصفحه از هنگرد NPT در شرایط ایده آل استفاده شد. نتایج حاصل از به تعادل رسیدن نانوساختار در قالب نمودارهای دما، انرژی جنبشی، فشار، آنتالپی و میانگین مربع جابه‌جایی بیان شده است و برای بررسی پایداری حرارتی، دمای نانوساختار به تدریج افزایش داده شد سپس انرژی پتانسیل، آنتالپی و میانگین مربع جابه‌جایی برحسب تابعی از دما محاسبه شدند. نتایج نشان می‌دهد نانوساختار پایداری خود در دمای بیشتر از ۲۴۰۰ کلوین از دست می‌دهد.

Investigating of thermal stability of BC_2N nanosheet by using molecular dynamics simulation method

Rasuli, Hadi[1]; Davoodi, Jamal[1]

Department of Physics, Faculty of Science, Zanjan University

Abstract

In this research, thermal stability of BC_2N nanosheet, which is a structure with a triple base of boron, carbon, and nitrogen by a hexagonal network, was investigated by using molecular dynamics simulation. Owing to its high thermal conductivity and strength, this nanostructure is a more appealing candidate for thermal applications than graphene. Tersoff interparticle potential was used to express the interaction between boron, carbon, and nitrogen atoms, and after applying periodic boundary conditions, NPT ensemble was used in ideal conditions so as to equilibrate the nanosheet. Temperature, kinetic energy, pressure, enthalpy, and mean squared displacement figures results showed that the nanostructure is in equilibrium. In order to check the thermal stability, the temperature of the nanostructure was raised gradually, and then potential energy, enthalpy, and mean square displacement were calculated as a function of temperature .The results show that the nanostructure loses its stability at temperatures higher than 2400 K.

PACS No 81

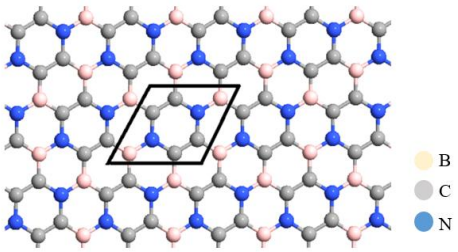
مقدمه

در طول دو دهه گذشته، تلاش‌های تجربی عظیمی به طراحی و ساخت مواد دو بعدی در مقیاس بزرگ و با کیفیت بالا با ماهیت الکترونیکی نیمه‌رسانا اختصاص یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده، نانوصفحات نیترید کربن در میان موفق‌ترین شبکه‌ها بوده‌اند. نیتریدهای کربن مبتنی بر تری‌آزین ($g\text{-}C_3N_4$) جزو اولین نیمه هادی‌های کربن نیترید دو بعدی هستند که ساخته شده‌اند و کاربردهای فوق‌العاده‌ای در زمینه نانوفوتونیک، نانوالکترونیک و نانوساختارهای ذخیره و تبدیل انرژی دارند [۱-۳]. در سال‌های اخیر مطالعات و پژوهش‌های بسیاری بر روی این مواد و دگر شکل‌های آن به صورت تجربی و نظری صورت گرفته است [٤, ٥]. بور، کربن و نیتروژن عناصر همسایه در جدول تناوبی هستند و پیوند کووالانسی منحصر به فردی با یکدیگر ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، در حالی که گرافین یک نیمه فلز با رسانایی الکترونیکی بسیار بالا است، بور نیترید شش ضلعی یک عایق است، اما با این حال خواص مکانیکی و هدایت حرارتی برجسته‌ای را نشان می

دهد [۱]. به این ترتیب، در ساختارهایی با پایه سه‌گانه بور، کربن و نیتروژن و شبکه شش ضلعی ($h\text{-}B_xC_yN_z$) انتظار می‌رود که ویژگی‌های الکترونیکی بین گرافین و بور نیترید شش ضلعی را نشان دهند و به‌دلیل تشکیل شبکه کووالانسی قوی و عدم وجود تخلخل، به طور همزمان استحکام و رسانایی حرارتی شبکه مشابهی را با گرافین نشان دهند. در دو سال گذشته پژوهش‌ها در زمینه شبکه‌های دوبعدی جدید مبتنی بر کربن سرعت گرفته است که از جمله آن‌ها می‌توان به مطالعات بر روی نانو صفحات BC_6N اشاره کرد [٦]. همچنین سئو و همکاران در سال ۲۰۲۱ موفق به طراحی و رشد نانوصفحات BC_2N به روش بخار رسوب شیمیایی شدند [۷]. با الهام از این دست‌آورد تجربی، در این مقاله ما به بررسی پایداری حرارتی نانوصفحه BC_2N به روش دینامیک مولکولی پرداخته‌ایم.

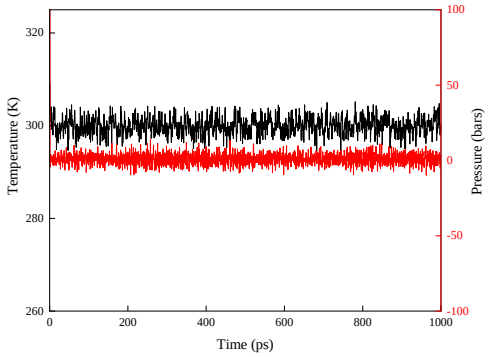
روش شبیه‌سازی

در این پژوهش با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به مطالعه‌ی پایداری حرارتی تک لایه BC_2N می‌پردازیم. برای این منظور از بسته نرم‌افزاری LAMMPS استفاده شده است. با ثابت نگه‌داشتن مرکز جرم نانوساختار و با استفاده از الگوریتم سرعت ورله، معادلات حرکت حل شد و برای توصیف برهمکنش‌های بین اتم‌های بور، کربن و نیتروژن از پتانسیل برهمکنشی Tersoff استفاده شده است، سپس شرایط مرزی دوره‌ای به منظور حذف اثرات اتم‌های آزاد اعمال شد. قبل از افزایش تدریجی دما و بررسی تاثیر آن بر پایداری حرارتی نانوساختار، ساختار مورد نظر به وسیله باروستات و ترموستات Nose-Hoover و در هنگرد NPT با گام زمانی ۱ فمتوثانیه با دمای ۳۰۰ کلوین و فشار ۱ اتمسفر به تعادل رسید. شکل ۱ تصویر نانوصفحه BC_2N را نشان می‌دهد که در آن سلول واحد ساختار دو بعدی مشخص شده است.

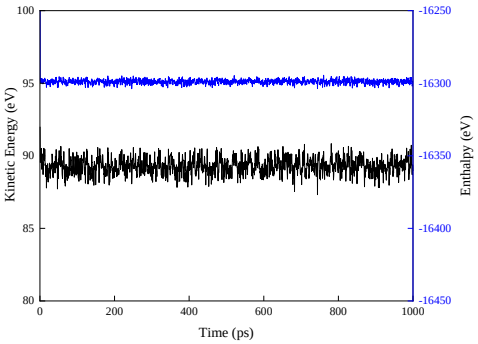


شکل ۱: تصویر سلول واحد نانوصفحه BC_2N.

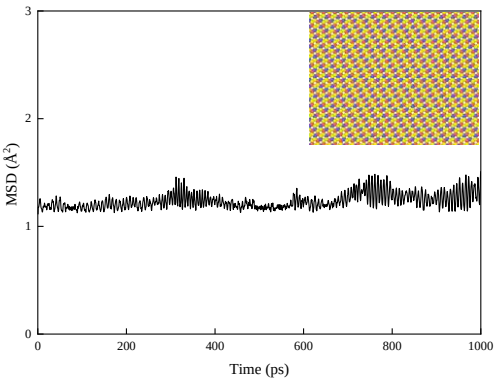
در شکل‌های ۲-٤، به ترتیب نمودارهای دما، فشار، انرژی جنبشی، آنتالپی و میانگین مربع جابه‌جایی نانوساختار مورد مطالعه در حالت تعادل و بر حسب زمان رسم گردیده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد با گذشت ۱۰۰۰ پیکو ثانیه و در دمای ۳۰۰ کلوین کمیت‌های مذکور حول یک مقدار خاص در حال افت و خیز هستند که بیانگر به تعادل رسیدن نانوصفحه BC_2N است. همچنین شکل درون شکل ٤، تصویر نانوساختار در حالت تعادل ترمودینامیکی را نشان می‌دهد.



شکل ۲: تغییرات دما و فشار کل نانوساختار با گذشت زمان در فرآیند تعادل.



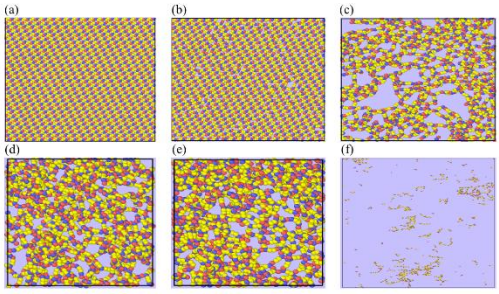
شکل ۳: تغییرات انرژی جنبشی و آنتالپی نانوساختار با گذشت زمان در فرآیند تعادل.



شکل ٤: تغییرات میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌های ساختار با گذشت زمان در فرآیند تعادل.

در ادامه شبیه‌سازی و پس از به تعادل رسیدن نانوساختار، دمای آن با نرخ یک دهم کلوین بر فمتوثانیه و با استفاده از هنگرد NPT افزایش یافت. افزایش دما تا زمان مشاهده گذار فاز و ذوب نانوصفحه ادامه پیدا کرد.

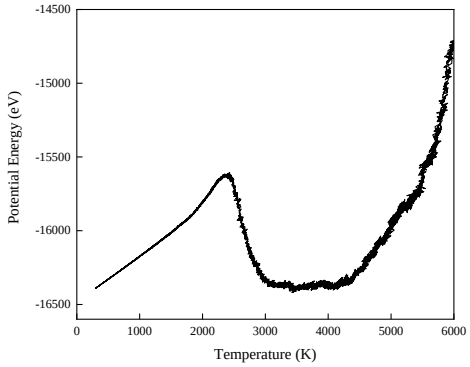
شکل ٥ تصویر نانوصفحه BC_2N درون جعبه شبیه‌سازی در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که قابل ملاحظه است، در دمای ١٢٠٠ کلوین، نانوساختار مورد مطالعه در حالت تعادل ترمودینامیکی قرار دارد و از نظر ساختار بلوری منظم است. با افزایش تدریجی دما، در لحظه‌ای که دمای آن به ٢٤٠٠ کلوین می‌رسد، نانوساختار تعادل ترمودینامیکی و نظم بلوری خود را از دست داده و پیوندهای بین اتم‌های بور، کربن و نیتروژن شروع به شکستن می‌کند. با ادامه روند افزایش تدریجی دما و در دمای ٢٩٠٠ کلوین، تشکیل شدن پیوندهای جدید بین اتم‌های بور، کربن و نیتروژن قابل مشاهده است. همچنین تصاویر دیگر در دماهای ٤٠٠٠، ٤٧٠٠ و ٦٠٠٠ کلوین که فرآیند تغییر فاز نانوصفحه و ذوب شدن آن را نشان می‌دهند در زیر آمده است.



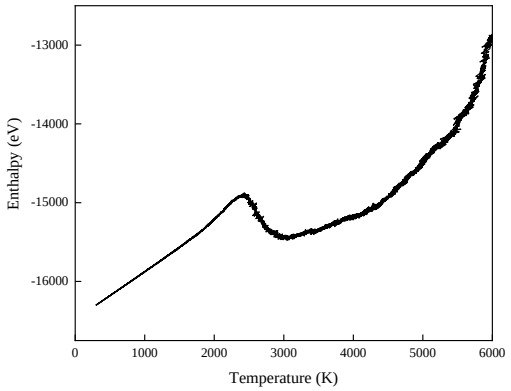
شکل ٥: تصویر نانوصفحه BC_2N درون جعبه شبیه‌سازی در دماهای مختلف. (a) ١٢٠٠کلوین، (b) ٢٤٠٠ کلوین، (c) ٢٩٠٠ کلوین، (d) ٤٠٠٠ کلوین، (e) ٤٧٠٠ کلوین و (f) ٦٠٠٠ کلوین.

در نهایت برای بررسی پایداری حرارتی، تغییر فاز و ذوب نانوصفحه BC_2N نمودارهای انرژی پتانسیل، آنتالپی و میانگین میانگین مربع جابه‌جایی (MSD) بر حسب افزایش دما رسم شدند که نتایج حاصل در شکل‌های ٦-٨ آمده است. همانطور که در شکل ٦ دیده می‌شود، انرژی پتانسل نانوساختار با افزایش تدریجی دما تا حدود دمای ٢٤٠٠ کلوین با شیب ملایمی افزایش پیدا می‌کند، نتایج نشان دهنده این است که تا این لحظه نانوساختار مورد مطالعه نظم بلوری خود را حفظ کرده است. در لحظه‌ای که دمای نانوساختار به ٢٤٠٠ کلوین می‌رسد، پیوندهای بین اتم‌های بور، کربن و نیتروژن شروع به شکستن می‌کنند. با ادامه فرآیند و افزایش تدریجی دما، پیوندهای جدیدی تشکیل می‌شود، در این مرحله و تا حدود دمای ٢٩٠٠ کلوین انرژی پتانسیل ابتدا افت پیدا کرده پس از آن و تا حدود دمای ٤٧٠٠ کلوین حول یک مقدار ثابت افت و خیز می‌کند که نشان دهنده رسیدن نانوساختار به حالت پایدار است. در دماهای بیشتر از ٤٧٠٠ کلوین، منحنی انرژی پتانسیل نانوساختار با شیب تندتری افزایش می‌یابد که بیانگر تغییر فاز و ذوب نانوساختار است. همچنین نتایج حاصل از تغییرات آنتالپی نانوساختار که در شکل ٧ آمده است با نتایج قبلی در توافق است و نشان دهنده شروع تغییرات نظم بلوری نانوساختار در حدود دمای ٢٤٠٠ کلوین است. با استفاده از شیب نمودار آنتالپی-دما، ظرفیت گرمایی در فشار ثابت (C_p) برای نانوصفحه BC_2N در بازه دمای مورد مطالعه (٦٠٠٠-٣٠٠ کلوین) و بازه ٢٤٠٠-٣٠٠ کلوین محاسبه گردید، که برای به ترتیب برابر با ٠/٣٨ و ٠/٦٦ الکترون ولت بر کلوین است. مطابق مدل دبای، در دماهای بالا فونون‌ها نقشی در میزان ظرفیت گرمایی ندارند که نتایج به دست آمده در این پژوهش با این مدل در توافق است، همچنین برای بررسی نقش فونون‌ها در ظرفیت گرمایی بایستی از روش دینامیک مولکولی کوانتومی استفاده کرد و محاسبات در دمای پایین و به صورت کوانتومی صورت گیرد تا مقدار طرفیت گرمایی در دیگر دماها را به دست آورد[٨]. علاوه بر این، شاخص میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌ها محاسبه شد که نتایج آن در شکل ٨ آمده است. از آنجا که نانوساختار تا دمای حدود دمای ٢٤٠٠ کلوین، پایداری و نظم بلوری خود را حفظ می‌کند و همانگونه که در منحنی MSD

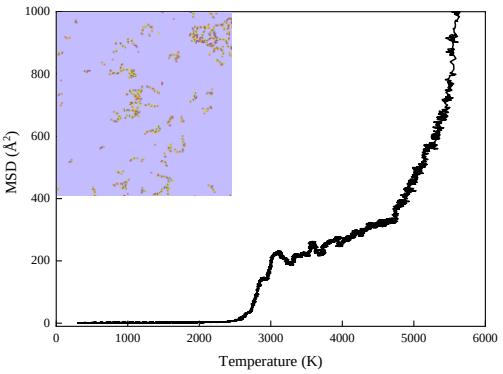
قابل ملاحظه است، هیچ تغییری در آن تا این دما قابل مشاهده نیست. نتایج حاصل از محاسبه MSD نشان می‌دهد از حدود دمای ۲۹۰۰ کلوین فرآیند تغییر فاز شروع می‌شود و در دمای حدود ٤۷۰۰ کلوین عمل ذوب بری نانوساختار BC_2N شروع می‌شود. شکل درون شکل ۸، تصویر نانوساختار BC_2N بعد از تغییر فاز و ذوب شدن آن را نشان می‌دهد.



شکل ٦: نمودار تغییرات انرژی پتانسیل نانوساختار بر حسب افزایش دما.



شکل ۷: نمودار تغییرات آنتالپی نانوساختار بر حسب افزایش دما.



شکل ۸: نمودار میانگین مربع جابه‌جایی اتم‌ها بر حسب افزایش دما.

نتیجه گیری

در این مقاله تعادل ترمودینامیکی و گذار فاز نانوصفحه BC_2N به روش دینامیک مولکولی و با استفاده از پتانسیل برهمکنشی Tersoff مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا نانوساختار مورد نظر در هنگرد NPT و در دمای ۳۰۰ کلوین به تعادل رسید. در ادامه با افزایش دما، پایداری حرارتی و فرآیند ذوب نانوصفحه با استفاده از محاسبه و بررسی کمیت‌های انرژی پتانسیل، آنتالپی و MSD نانوساختار انجام شد. با توجه به نتایج حاصل، نانوصفحه BC_2N تا دمای ۲٤۰۰ کلوین ساختار بلوری و نظم خورد را حفظ کرده و هیچ تغییری در آن مشاهده نشد. پس از آن و با افزایش دما، پیوندهای بین اتمی شروع به شکستن می‌کند و پیوند های جدیدی تشکیل می‌شود. در دمای حدود ٤۷۰۰ کلوین، تغییر فاز و عمل ذوب شروع به اتفاق افتادن می‌کند. نتایج نشان می‌دهد مقاومت نانوصفحه در برابر دما زیاد بوده، در نتیجه می‌توان از این ساختار در دستگاه‌هایی که نیاز به مقاوت بالایی در برابر تغییرات دما دارند، استفاده کرد.

مرجع‌ها

[1] Mortazavi, B., I.S. Novikov, and A.V. Shapeev, *A machine-learning-based investigation on the mechanical/failure response and thermal conductivity of semiconducting BC2N monolayers.* Carbon, 2022. **188**: p. 431-441.

[2] Zhu, J., et al., *Graphitic carbon nitride: synthesis, properties, and applications in catalysis.* ACS applied materials & interfaces, 2014. **6**(19): p. 16449-16465.

[3] Algara- Siller, G., et al., *Triazine- based graphitic carbon nitride: a two- dimensional semiconductor.* Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(29): p. 7450-7455.

[4] Mahmood, J., et al., *Fused aromatic network with exceptionally high carrier mobility.* Advanced Materials, 2021. **33**(9): p. 2004707.

[5] Kumar, P., et al., *C3N5: a low bandgap semiconductor containing an azo-linked carbon nitride framework for photocatalytic, photovoltaic and adsorbent applications.* Journal of the American Chemical Society, 2019. **141**(13): p. 5415-5436.

[6] Mortazavi, B., *Ultrahigh thermal conductivity and strength in direct-gap semiconducting graphene-like BC6N: A first-principles and classical investigation.* Carbon, 2021. **182**: p. 373-383.

[7] Seo, T.H., et al., *Dominant formation of h-BC2N in h-BxCyNz films: CVD synthesis and characterization.* Carbon, 2021. **182**: p. 791-798.

[8] Kittel, C. and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. 2018: John Wiley & Sons.