

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Особливості теплового транспорту в поруватому двовимірному BN

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика наносистем

Кваліфікаційна робота магістра
студентки 2 року навчання
Марії-Ангеліни Овчар

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «21» травня 2026 р.

В.о. завідувача
кафедри фізики металів



Михайло СЕМЕНЬКО

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Марія-Ангеліна ОВЧАР. Особливості теплового транспорту в поруватому двовимірному BN.

Кваліфікаційна робота магістра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика наносистем». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2026.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь КУРИЛЮК, доцент кафедри фізики металів.

Робота присвячена дослідженню особливостей теплопереносу в двовимірному нітриді бору з порами. Для цього дослідження було використано метод рівноважної молекулярної динаміки. Отримано залежність теплопровідності від радіуса пор для різних конфігурацій. Запропоновано математичну модель, що описує теплотранспортні властивості досліджуваних систем.

Ключові слова: двовимірні матеріали, тепловий транспорт, нітрид бору, молекулярна динаміка.

SUMMARY

Mariia-Anhelina OVCHAR. Features of thermal transport in porous two-dimensional BN.

Master's qualification in specialty 104 Physics and astronomy, educational program «Physics of nanosystems». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2024.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLIUK, Associate Professor of Metal Physics Department.

The paper is devoted to the study of the thermal transport phenomena in two-dimensional boron nitride with pores. For such an investigation, the equilibrium molecular dynamics method was used. The dependence of the thermal conductivity as a function of the pore radii and configuration was obtained. The mathematical model, which takes into account describing thermal transport properties in the considered systems, is proposed.

Keywords: two-dimensional materials, thermal transport, boron nitride, molecular dynamics.

ЗМІСТ

<u>ВСТУП</u>	<u>6</u>
<u>I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</u>	<u>8</u>
<u>1.1 Двовимірні матеріали: класи, властивості, застосування та методи отримання</u>	<u>9</u>
<u>1.2 Теплофізичні властивості двовимірних матеріалів (графен, BN)</u>	<u>12</u>
<u>1.3 Молекулярна динаміка (загалом принцип + НЕМД і ЕМД)</u>	<u>17</u>
<u>II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ</u>	<u>22</u>
<u>2.1 Рівноважна молекулярна динаміка, потенціал</u>	<u>23</u>
<u>2.2 Досліджувані структури (комірка BN, листок BN, конфігурація пор)</u>	<u>24</u>
<u>2.3. Методика досліджень</u>	<u>27</u>
<u>III. Результати та їх аналіз</u>	<u>29</u>
<u>3.1. Залежність теплопровідності від радіусу пор</u>	<u>30</u>
<u>3.2. Математична модель для оцінки теплопровідності у двохвимірних структурах</u>	<u>33</u>
<u>Висновки</u>	<u>35</u>

ВСТУП

Двовимірні матеріали є одним із найбільш перспективних напрямків сучасної фізики та матеріалознавства. Після відкриття графену значна увага приділяється дослідженню матеріалів із подібною гексагональною структурою, які можуть демонструвати унікальні електронні та теплофізичні властивості. Зокрема, такі матеріали характеризуються високою теплопровідністю навіть за умов атомарно малої товщини, що робить їх перспективними для застосування в задачах теплового менеджменту в мікро- та нанoeлектроніці.

Одним із таких матеріалів є двовимірний нітрид бору (BN), який є ізоморфним аналогом графену, але, на відміну від нього, має діелектричні властивості та високу хімічну і термічну стабільність. Це відкриває широкі можливості для його використання в електронних та теплових пристроях. Дослідження показують, що теплопровідність BN-наноструктур має високі значення, хоча й поступається відповідним показникам графену, що пов'язано з особливостями фононного спектра та масовою неоднорідністю атомів бору і нітрогену [1]

Теплопровідність у двовимірних матеріалах відбувається переважно внаслідок розповсюдження фотонів, а коефіцієнт теплопровідності значною мірою визначається структурними особливостями матеріалу. Відомо, що наявність дефектів, зокрема ізотопного безладу або вакансій, призводить до додаткового розсіяння фононів і, як наслідок, до зменшення теплопровідності матеріалу [2]. Таким чином, дослідження впливу структурних порушень на теплоперенос є важливим для керування теплофізичними властивостями матеріалів.

Одним із способів модифікації властивостей двовимірних матеріалів є введення пор у їх структуру. Пористість змінює геометрію та топологію матеріалу, що призводить до інтенсивного розсіяння фононів і суттєвого зниження ефективної теплопровідності. Крім того, формування дефектів у BN-наноструктурах може відбуватись під впливом зовнішніх факторів, таких як бомбардування атомами, що змінює їх атомну структуру та стабільність [3].

Для дослідження теплопереносу на атомному рівні широко використовуються методи молекулярної динаміки, які дозволяють враховувати міжатомні взаємодії та вивчати механізми передачі енергії в матеріалі. Зокрема, застосування формалізму Гріна–Кубо дає змогу визначати теплопровідність на основі флуктуацій теплового потоку [1].

У цій роботі досліджуються особливості теплопереносу в поруватому двовимірному нітриді бору з використанням методів молекулярної динаміки. Основна увага приділяється аналізу впливу поруватості та структурних дефектів на теплопровідність матеріалу, а також виявленню основних механізмів фононного транспорту в таких системах.

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Двовимірні матеріали: класи, властивості, застосування та методи отримання

Двовимірні матеріали являють собою клас кристалічних систем, товщина яких обмежена одним або кількома атомними шарами, що призводить до суттєвих змін їх фізичних властивостей порівняно з об'ємними матеріалами. Активний розвиток досліджень у цій галузі розпочався після отримання графену — одношарового вуглецевого матеріалу з гексагональною кристалічною ґраткою. Подальші дослідження показали, що до цього класу належать також інші матеріали, зокрема гексагональний нітрид бору та дихалькогеніди перехідних металів, які демонструють широкий спектр електронних властивостей — від провідників до діелектриків і напівпровідників. [4]

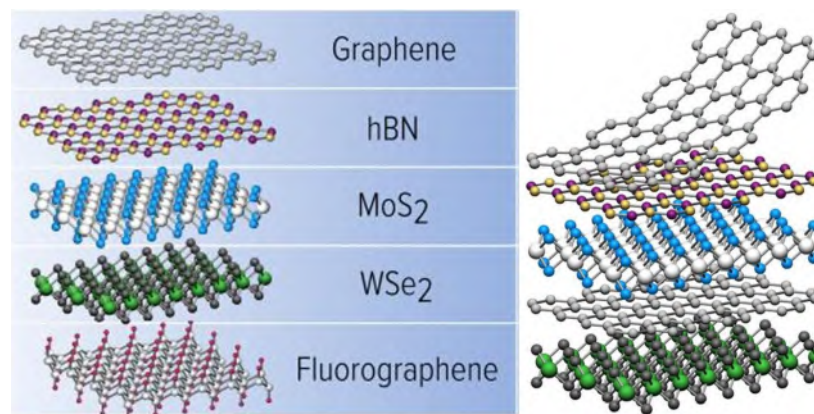


Рисунок 1.1. Приклади двовимірних наноматеріалів [4]

Структурною особливістю двовимірних матеріалів є наявність сильних ковалентних зв'язків у площині шару та слабких ван-дер-ваальсових взаємодій між шарами. Саме це забезпечує можливість механічного або хімічного

відшарування окремих атомарних площин, а також формування так званих вандер-ваальсових гетероструктур, які відкривають можливість створення матеріалів із наперед заданими властивостями. [4]

Графен є одним із найбільш досліджених представників двовимірних матеріалів і характеризується унікальними електронними та тепловими властивостями. Зокрема, його теплопровідність може перевищувати 4000 Вт/м·К, що обумовлено високою рухливістю фононів і низьким рівнем розсіювання[5]. При цьому навіть незначні зміни структури, такі як ізотопний склад або введення дефектів, можуть суттєво впливати на тепловий транспорт через механізми фононного розсіювання.

Особливий інтерес становлять модифіковані структури графену, зокрема поруватий графен, у якому наявність пор дозволяє керувати теплопровідністю матеріалу. Встановлено, що не лише концентрація пор, але й їх просторовий розподіл визначає ефективність переносу тепла. Зокрема, оптимальні конфігурації пор можуть призводити до значного зменшення теплопровідності за рахунок локалізації фононних мод [6]. Подібні ефекти є важливими для створення термоелектричних матеріалів і систем теплового менеджменту.

Гексагональний нітрид бору (h-BN), який має аналогічну до графену кристалічну структуру, є широкозонним діелектриком із високою термічною та хімічною стабільністю. Його ширина забороненої зони становить близько 5.9-6 еВ, що робить його перспективним для застосування в ультрафіолетових оптоелектронних пристроях [7]. Незважаючи на діелектричну природу, BN-наноструктури демонструють високі значення теплопровідності, хоча й дещо нижчі, ніж у графену [1].

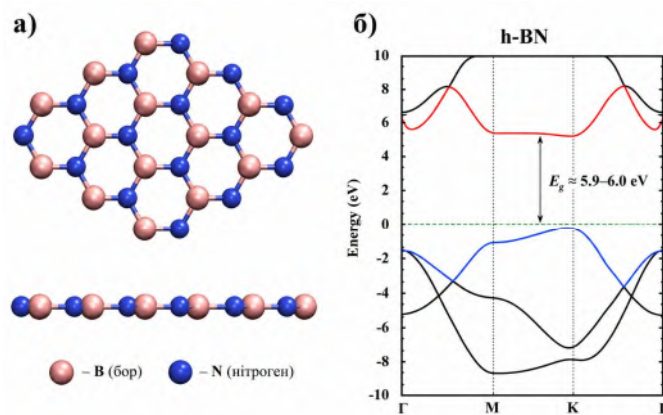


Рисунок 1.2. Кристалічна структура та електронна зонна структура гексагонального нітриду бору (h-BN): а) атомна будова моношару h-BN (вигляд зверху та збоку); б) електронна зонна структура, що демонструє ширину забороненої зони близько 5,9–6,0 еВ. [8]

Важливою особливістю двовимірних матеріалів є можливість керування їх тепловими властивостями шляхом введення дефектів, домішок або зміни геометричних параметрів. Наприклад, ізотопна неупорядкованість у матеріалах на основі бору та нітриду бору призводить до зменшення теплопровідності через додаткове фононне розсіювання [2]. Аналогічні ефекти спостерігаються і в інших наноструктурованих системах, де наявність меж, пор або інтерфейсів відіграє визначальну роль у формуванні теплового транспорту.

Загалом, теплопровідність у двовимірних матеріалах визначається переважно фононним механізмом переносу енергії, який описується через внесок різних фононних мод, їх групову швидкість та середню довжину вільного пробігу. У наноструктурованих системах ці параметри істотно змінюються через інтенсивне розсіювання на дефектах, межах зерен та інтерфейсах, що дозволяє ефективно керувати тепловими властивостями матеріалів.

Методи отримання двовимірних матеріалів включають механічне відшарування, хімічне осадження з газової фази (CVD), рідинну ексfolіацію та інші підходи. Вибір методу визначається вимогами до якості матеріалу, його розмірів та можливості масштабування виробництва [4].

Таким чином, двовимірні матеріали є перспективною платформою для дослідження фундаментальних фізичних явищ та створення нових функціональних матеріалів із керованими електронними і тепловими властивостями.

1.2 Теплофізичні властивості двовимірних матеріалів (графен, BN)

Однією з ключових характеристик двовимірних матеріалів є їх теплофізичні властивості, зокрема теплопровідність, яка визначає можливість використання таких систем у задачах теплового менеджменту, наноелектроніці та термоелектриці. На відміну від об'ємних матеріалів, у двовимірних структурах тепловий транспорт має виражений анізотропний характер і значною мірою визначається особливостями фононного спектра та механізмами розсіювання фононів.

Перенос тепла в твердых телах описується законом Фур'є:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T (1.1)$$

де q — густина теплового потоку, κ — коефіцієнт теплопровідності, ∇T — градієнт температури.

Негативний знак у виразі відповідає переносу тепла в напрямку зменшення температури. Для двовимірних матеріалів величина теплопровідності суттєво залежить від геометричних параметрів системи, концентрації дефектів та температури.

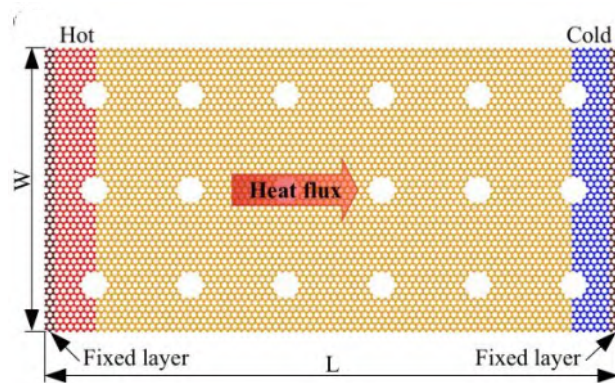


Рисунок 1.3. Схема розрахункової суперкомірки поруватого листка BN, використаної в нерівноважних молекулярно-динамічних розрахунках. На лівому та правому краях системи задаються гаряча та холодна області відповідно, між якими формується тепловий потік. Центральна частина містить періодично розташовані пори, а на краях моделі розміщені фіксовані шари атомів. [9]

У більшості двовимірних матеріалів теплоперенос здійснюється переважно фононами — квантованими коливаннями кристалічної ґратки. У рамках кінетичної теорії фононна теплопровідність може бути записана у вигляді:

$$\kappa = \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda} l_{\lambda}, (1.2)$$

де C_{λ} — теплоємність відповідної фононної моди, v_{λ} — групова швидкість фононів, $l_{\lambda} = v_{\lambda} \tau_{\lambda}$ — середня довжина вільного пробігу фононів, τ_{λ} — час релаксації фононів, а сумування проводиться за всіма фононними модами. [8]

Таким чином, теплопровідність безпосередньо залежить від ефективності розсіювання фононів у матеріалі. Наявність дефектів, вакансій, ізотопної неупорядкованості або меж призводить до зменшення часу релаксації та середньої довжини вільного пробігу, а отже — до зниження теплопровідності.

Графен є одним із найбільш досліджених двовимірних матеріалів і характеризується надзвичайно високими значеннями теплопровідності. Експериментальні дослідження показують, що при кімнатній температурі теплопровідність графену може перевищувати 4000 Вт/м·К. [5]. Такі значення пояснюються високою груповою швидкістю акустичних фононів і значною довжиною їх вільного пробігу. Крім того, у двовимірних системах спостерігається зменшення кількості каналів фононного розсіювання порівняно з тривимірними матеріалами.

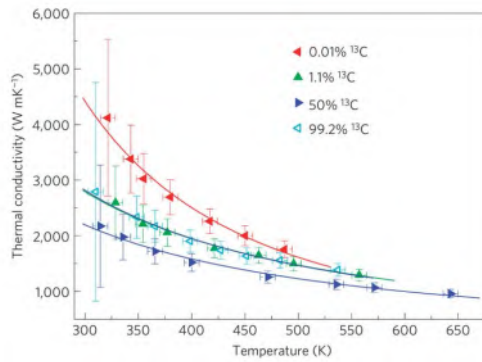


Рис. 1.4 Залежність теплопровідності графену з різним ізотопним станом від температури [5].

Разом із тим, теплопровідність графену є дуже чутливою до структурних дефектів. В роботі [5] показано, що зміна ізотопного складу графену призводить до суттєвого зниження теплопровідності через додаткове розсіяння фононів на масовій неупорядкованості. Для опису сумарного механізму розсіяння часто використовується правило Маттісена:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{ph-ph}} + \frac{1}{\tau_{def}} + \frac{1}{\tau_b}, \quad (1.3)$$

де τ_{ph-ph} відповідає фонон-фононному розсіянню, τ_{def} — розсіянню на дефектах, τ_b — розсіянню на границях та порах.

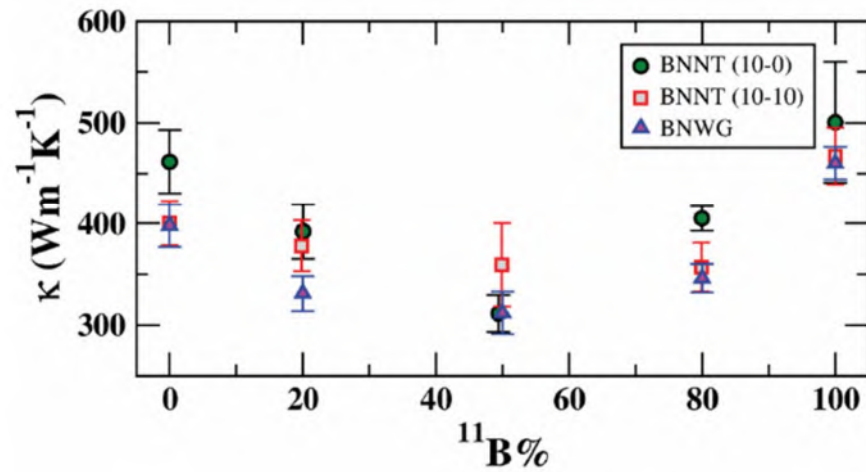


Рисунок 1.5. На графіку показано залежність теплопровідності від концентрації ізотопів [2]

Таким чином, введення дефектів або пор призводить до зменшення ефективного часу релаксації фононів та погіршення теплопереносу.

Аналогічні закономірності характерні і для гексагонального нітриду бору (h-BN), який є ізоструктурним аналогом графену. Незважаючи на подібну гексагональну структуру, теплопровідність BN є нижчою, що пояснюється різницею мас атомів бору та нітрогену і відповідними змінами у фононному спектрі [1]. За результатами молекулярно-динамічних розрахунків, теплопровідність BN-наноструктур знаходиться в діапазоні приблизно 300–500 Вт/м·К. [2].

У роботі [2] показано, що теплопровідність BN-наноструктур залежить від геометричних параметрів, зокрема ширини нанострічок та типу країв (zigzag або armchair). При цьому температурне зростання супроводжується зменшенням теплопровідності внаслідок посилення фонон-фононного розсіяння.

Крім ізотопної неупорядкованості, важливу роль відіграють структурні дефекти. Зокрема, вакансії та дефекти, що виникають під час атомного бомбардування, призводять до локального порушення структури та додаткового розсіювання фононів [10]. Клацніть або торкніться тут, щоб ввести текст.. Для поруватих структур це є особливо важливим, оскільки наявність пор значно зменшує середню довжину вільного пробігу фононів та може призводити до локалізації окремих коливальних мод.

Таким чином, теплоперенос у двовимірних матеріалах визначається сукупністю фононних процесів, структурних особливостей та механізмів розсіювання. На сьогодні графен є добре дослідженим еталонним матеріалом із надзвичайно високою теплопровідністю, тоді як теплофізичні властивості двовимірного нітриду бору, особливо в умовах дефектності та поруватості, досліджені значно меншою мірою.

1.3 Молекулярна динаміка (загалом принцип + НЕМД і ЕМД)

Дослідження теплофізичних властивостей наноструктурованих матеріалів є складною задачею через необхідність врахування атомної будови системи, міжатомних взаємодій та процесів фононного розсіювання. Одним із найбільш ефективних підходів для аналізу теплового транспорту на атомному рівні є метод молекулярної динаміки (МД) [11], який дозволяє моделювати часову еволюцію системи великої кількості атомів на основі класичних рівнянь руху.

У напівпровідникових та діелектричних матеріалах перенесення тепла переважно здійснюється фононами — квазічастинками, що описують колективні коливання атомів кристалічної ґратки. У нанорозмірних системах процеси фононного розсіювання на дефектах, порах та інтерфейсах істотно впливають на

теплопровідність, тому атомістичні методи моделювання є особливо важливими для дослідження теплового транспорту.

Методи молекулярної динаміки розглядають рух цих окремих частинок, який виникає внаслідок взаємодії між атомами та зовнішнім полем. Так відповідно до рівнянь Ньютона, рух однієї і-тої частинки може бути описаний відповідним рівнянням:

$$m_i \vec{a}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} + \vec{F}_{i,ext}, \quad (1.4)$$

де $\vec{F}_{ij}$ – це сила взаємодії між і-тою та j-тою частинками, $\vec{F}_{i,ext}$ – це зовнішня сила, яка діє на і-ту частинку. Рівняння (1.4) дає змогу розрахувати прискорення частинки, що в свою чергу дає можливість отримати її положення та швидкість в будь-який момент часу.

Зрозуміло, що для опису макроскопічних фізичних явищ необхідно враховувати взаємозв'язаний рух багатьох атомів, тому для таких розрахунків використовують чисельні методи. Для таких обчислень часто використовують метод, який називається інтеграція Верлета. Одним з варіантів імплементації такого методу є наступна схема для розрахунку положення частинки та її швидкості [12]:

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \Delta t + \frac{\vec{a}_i}{2} \Delta t^2 \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i \Delta t \end{cases}, \quad (1.5)$$

тут Δt – це часовий крок, $\vec{r}_i$ та $\vec{v}_i$ – це положення та швидкість частинки відповідно.

Знаючи положення та швидкості частинок, можна розрахувати різні термодинамічні характеристики системи, наприклад, температура може бути обчислена відповідно до наступної формули [13]:

$$T = \frac{2}{N_{df} k_B} \sum_{i=0}^N \frac{m_i v_i^2}{2}, \quad (1.6)$$

де N_{df} – це кількість ступенів вільності, k_B – це стала Больцмана.

Важливою для таких розрахунків є інформація щодо взаємодії міжчастинками для обрахунку F_{ij} . Так взаємодія задається через потенціал взаємодії ($V(r_j - r_i)$):

$$\vec{F}_{ij} = \frac{\partial V(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}{\partial (\vec{r}_j - \vec{r}_i)}, \quad (1.7)$$

Методи молекулярної динаміки є особливо ефективними для дослідження теплового транспорту в наноструктурованих системах, де суттєву роль відіграють дефекти, поверхні та інтерфейси. На відміну від континуальних моделей, МД дозволяє безпосередньо враховувати атомну структуру матеріалу та механізми фононного розсіяння. Крім того, метод дає можливість аналізувати вплив температури, поруватості та структурної неупорядкованості на теплопровідність матеріалів.

Особливий інтерес у дослідженнях теплового транспорту наноструктурованих матеріалів становить розсіяння фононів на структурних неоднорідностях, зокрема порах. Наявність пор призводить до зміни траєкторій поширення фононів, скорочення їх середньої довжини вільного пробігу та появи додаткових механізмів розсіяння, що в результаті спричиняє зменшення

теплопровідності матеріалу. Характер такого розсіяння визначається співвідношенням між довжиною хвилі фонона та геометричними параметрами пори. Для малих пор реалізується режим розсіяння Релея, тоді як зі збільшенням розмірів пор переважає геометричне розсіяння. Крім того, пори можуть викликати локалізацію окремих фононних мод, що також впливає на ефективність теплопереносу. Подібні закономірності досліджуються методом молекулярної динаміки та wave-packet formalism [9].

Для визначення теплофізичних характеристик використовуються два основні підходи: рівноважна молекулярна динаміка (Equilibrium Molecular Dynamics, EMD) та нерівноважна молекулярна динаміка (Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD).

У методі рівноважної молекулярної динаміки теплопровідність визначається через флуктуації теплового потоку в системі, що перебуває у термодинамічній рівновазі. Для цього використовується формалізм Гріна–К убо:

$$k_{\alpha\beta} = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle J_\alpha(0) J_\beta(t) \rangle dt, \quad (1.8)$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура системи, V – об’єм системи, J_α – компонента теплового потоку, $\langle J_\alpha(0) J_\beta(t) \rangle$ – автокореляційна функція теплового потоку.

Метод EMD широко застосовується для дослідження теплопровідності графену та BN-наноструктур, оскільки дозволяє отримувати теплофізичні характеристики без створення зовнішнього температурного градієнта. Основною перевагою цього підходу є відсутність необхідності формування нерівноважного

стану системи, однак для забезпечення збіжності автокореляційних функцій часто необхідні значні часові інтервали моделювання [10].

У методі нерівноважної молекулярної динаміки в системі штучно створюється різниця температур між гарячою та холодною областями, внаслідок чого формується тепловий потік. Теплопровідність у такому випадку визначається безпосередньо із закону Фур'є:

$$k = -\frac{J}{\nabla T}, \quad (1.9)$$

де J – густина теплового потоку, ∇T – температурний градієнт.

Перевагою NEMD є наочність моделювання теплового транспорту та можливість безпосереднього аналізу температурних профілів у системі.

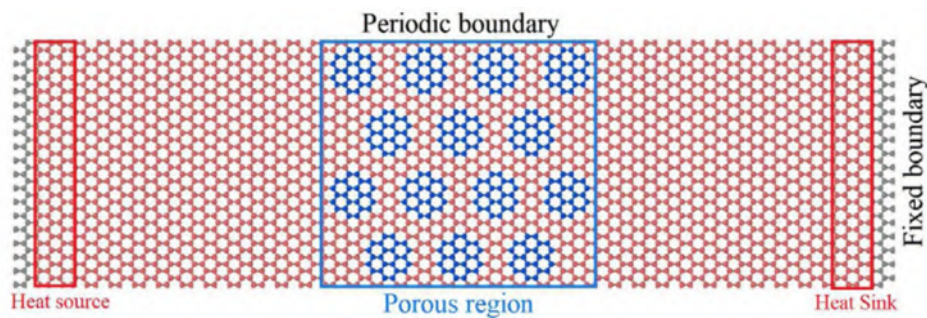


Рисунок 1.6. Наведено схему розрахункової моделі, у якій на протилежних краях структури задаються термостати холодної та гарячої області. [6]

Методи молекулярної динаміки активно застосовуються і для дослідження теплового транспорту в поруватих двовимірних матеріалах. Зі збільшенням концентрації пор теплопровідність системи зменшується через інтенсивніше розсіяння фононів та скорочення їх середньої довжини вільного пробігу. Крім того, пори можуть змінювати спектр фононних мод і викликати локалізацію коливань, що також призводить до зниження ефективності переносу тепла .[11]

Таким чином, метод молекулярної динаміки є ефективним інструментом для дослідження теплофізичних властивостей двовимірних матеріалів та дозволяє встановлювати зв'язок між атомною структурою системи, механізмами фононного розсіяння та тепловим транспортом.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Рівноважна молекулярна динаміка, потенціал

При використанні методу рівноважної молекулярної динаміки досягається термодинамічний рівновага система шляхом витримки системи в мікроканонічному ансамблі (при сталій кількості частини, енергії та об'єму системи).

В цьому випадку теплопровідність системи може бути розрахована з застосуванням методу Грін-Кубо [14]:

$$K = \frac{v}{3k_B T^2} \int_0^\infty (\vec{j}(0) \cdot \vec{j}(t)) dt, \quad (2.1)$$

тут v – це об'єм системи, $\vec{j}$ – це вектор теплового потоку в системі.

З наведеної залежності випливає, що теплопровідність визначається інтегруванням часової автокореляційної функції теплового потоку. Чим довше зберігається кореляція між флуктуаціями теплового потоку, тим більшим є значення коефіцієнта теплопровідності.

Вектор теплового потоку в класичній молекулярній динаміці може бути поданий у вигляді:

$$\vec{j} = \frac{d}{dt} \sum_i \vec{r}_i E_i, \quad (2.2)$$

де $\vec{r}_i$ — радіус-вектор i -го атома, E_i — повна енергія атома, яка включає кінетичну та потенціальну складові.

Практична реалізація EMD складається з кількох етапів. Спочатку система приводиться до термодинамічної рівноваги при заданій температурі за допомогою термостата. Після цього проводиться моделювання в мікроканонічному ансамблі (NVE), під час якого обчислюється миттєвий тепловий потік. На основі часових рядів теплового потоку визначається автокореляційна функція, інтегрування якої дає значення теплопровідності.

Перевагою методу EMD є відсутність необхідності створювати штучний температурний градієнт, що робить цей підхід зручним для дослідження матеріалів зі складною геометрією та анізотропними властивостями. Крім того, метод дозволяє безпосередньо отримувати всі компоненти тензора теплопровідності.

Разом із тим, точність розрахунків значною мірою залежить від тривалості моделювання, розміру системи та коректного вибору часу інтегрування автокореляційної функції. Для матеріалів із високою теплопровідністю, таких як графен, автокореляційна функція затухає повільно, що потребує довших часових інтервалів моделювання для досягнення статистичної збіжності.

Метод рівноважної молекулярної динаміки широко використовується для дослідження теплопровідності графену, гексагонального нітриду бору та інших двовимірних матеріалів. Зокрема, за допомогою формалізму Гріна–Кубо було досліджено вплив дефектів, ізотопної неупорядкованості, деформації та температури на тепловий транспорт у BN-наноструктурах .

Таким чином, метод рівноважної молекулярної динаміки є потужним інструментом для визначення теплопровідності на основі рівноважних теплових флуктуацій та дозволяє встановити зв'язок між мікроскопічною динамікою атомів і макроскопічними транспортними характеристиками матеріалу.

2.2 Досліджувані структури (комірка BN, листок BN, конфігурація пор)

Гексагональний нітрид бору має шарувату кристалічну будову, аналогічну графену, в якій атоми бору та нітрогену по чергово розташовані у вузлах гексагональної ґратки. У межах одного шару атоми зв'язані міцними ковалентними зв'язками, тоді як взаємодія між шарами має переважно ван-дер-ваальсовий характер. Завдяки такій структурі окремий шар h-BN може розглядатися як двовимірний матеріал із вираженою анізотропією фізичних властивостей [7]

Елементарна комірка гексагонального нітриду бору містить два атоми: один атом бору та один атом нітрогену. Атоми розташовані в площині та утворюють правильну гексагональну сітку. Параметр ґратки для моношару h-BN становить приблизно 2.50 ангстрем, а довжина зв'язку B–N дорівнює 1.45 ангстрем. [7]

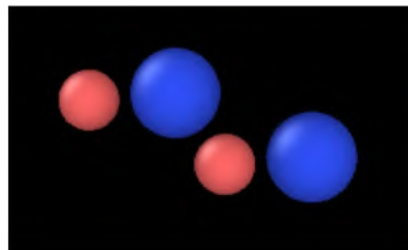


Рисунок 2.1. Фрагмент кристалічної структури h-BN, що складається з двох елементарних комірок.

Вектори трансляції для двовимірної гексагональної ґратки можуть бути записані у вигляді

$$\vec{a}_1 = a(1,0), \quad \vec{a}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \quad (2.3)$$

На основі елементарної комірки шляхом її періодичного повторення формується лист.

Для моделювання теплового транспорту використовується лист, який складається з великої кількості елементарних комірок h-BN. У площині шару застосовуються періодичні граничні умови, що дозволяє моделювати нескінченний двовимірний листок. У напрямку, перпендикулярному до площини, задається вакуумний прошарок достатньої товщини для виключення взаємодії між періодичними зображеннями системи.

Перед проведенням молекулярно-динамічних розрахунків атомна структура піддається геометричній оптимізації з метою мінімізації потенціальної енергії та усунення залишкових механічних напружень. Після цього система термостатується при заданій температурі.

У початковій системі з розмірами $L_x = 402.1227 \text{ \AA}$ та $L_y = 401.92118 \text{ \AA}$ пори створювалися шляхом видалення атомів, координати яких задовольняли умову

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 < R^2, \quad (2.4)$$

де x_0 та y_0 — координати центру пори, а R — її радіус. Було розглянуто три типи пористих систем: (i) система з однією порою, розташованою в центрі комірки; (ii) система з чотирма порами, розміщеними симетрично в чотирьох квадрантах системи; та (iii) система з вісьмома порами, де додаткові пори розташовувалися в центрі, на межах і в кутах розрахункової області.

Для системи з однією порою використовувалися радіуси $R = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ та $100 \text{ \AA}$. Для систем із чотирма та вісьмома порами розглядалися радіуси $R = 10, 20, 30, 40$ та $50 \text{ \AA}$.

Після створення пори виконується повторна мінімізація енергії, що дозволяє врахувати локальну релаксацію атомів поблизу країв пори. Наявність пор призводить до зменшення кількості атомів, зміни локальної структури та появи додаткових центрів фононного розсіювання, що суттєво впливає на теплопровідність матеріалу.

Для кількісного опису структури використовується пористість

$$P = \frac{S_{por}}{S_{BN}}, \quad (2.5)$$

запропонована модель дозволяє дослідити вплив: розміру пор; концентрації пор; просторового розташування пор; температури на теплопровідність двовимірного нітриду бору. Пори виступають центрами розсіювання фононів, скорочують їх середню довжину вільного пробігу та можуть викликати локалізацію окремих коливальних мод, що призводить до зниження теплопровідності [15]

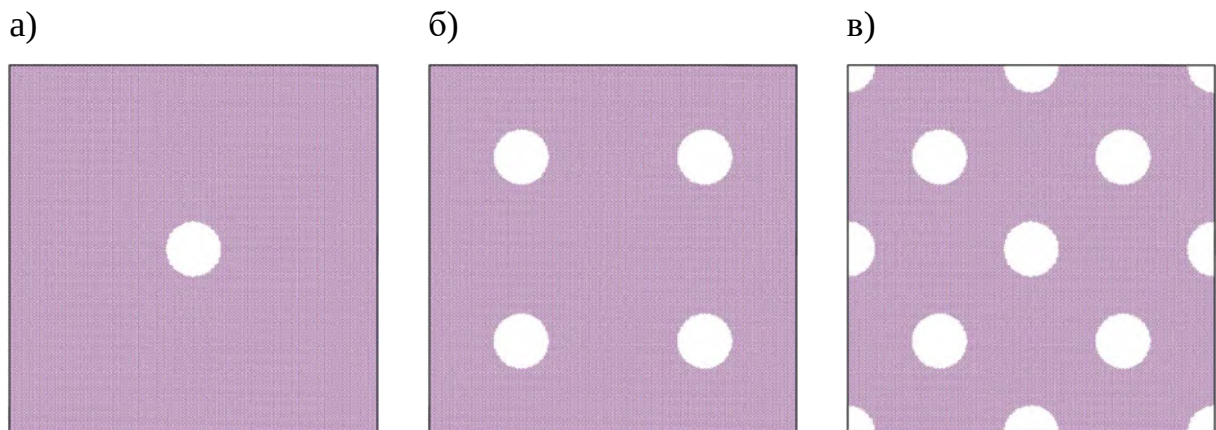


Рисунок 2.2. Приклади конфігурацій пор а) одна пора, б) чотири пори та в) вісім пор створених в початковій системі

2.3. Методика досліджень

Для отримання теплоровідності міжатомна взаємодія в моношарі h-BN описувалася потенціалом Терсоффа з параметрами для атомів В та N. Розрахунки

виконувалися з часовим кроком 1 фс. Початкові швидкості атомів задавалися відповідно до розподілу Максвелла–Больцмана.

Еквілібрація системи проводилася в ансамблі NPT при нульовому тиску в напрямках x та y . Спочатку система термалізувалася від 1 К до 10 К протягом 200 пс., після чого температура поступово підвищувалася до 300 К протягом 2 нс. Далі проводилася додаткова релаксація при 300 К тривалістю 100 пс та ще одна стадія стабілізації з більшим часом термостата тривалістю 100 пс. Для уникнення дрейфу системи періодично видалявся повний імпульс та виконувалося центрування координат.

Після еквілібрації теплопровідність обчислювалася методом Гріна–Кубо в ансамблі NVE . Загальна тривалість продукційного запуску становила 10 нс. Тепловий потік визначався на основі кінетичної енергії, потенціальної енергії та віріального тензора напружень атомів.

Автокореляційна функція теплового потоку накопичувалася з інтервалом вибірки 10 фс. Було використано два часові вікна кореляції: 40000 та 50000 точок, що відповідає максимальним часам кореляції 400 пс. та 500 пс. відповідно. Компоненти теплопровідності k_{xx} та k_{yy} визначалися інтегруванням автокореляційної функції теплового потоку.

Оскільки система є двовимірною, для перерахунку теплопровідності у тривимірний еквівалент використовувалася ефективна товщина моношару h-BN $t_{\text{eff}} = 3.35 \text{ \AA}$. Ефективний об'єм визначався як

$$V_{\text{eff}} = L_x L_y t_{\text{eff}}.$$

Фінальні дані по теплопровідності отримувалися шляхом усереднення даних, отриманих від 20 систем з різним початковим розподілом

швидкостей. Похибка оцінювалася як середньостатистичне відхилення від середнього значення.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

В даному розділі ми приведемо основні результати отримані в попередньому розділі та їх аналіз.

3.1. Залежність теплопровідності від радіусу пор

На рисунку 3.1 представлено залежність теплопровідності поруватому нітриді бору для різних радіусів пор у випадку однієї пори (Рис. 2.2 а). Як видно з цього рисунка, зі збільшенням радіуса пор теплопровідність досліджуваної системи зменшується. Варто зазначити, що у випадку відсутності пор значення теплопровідності становить 315 ± 20 Вт/(м К) та однакове для обох напрямків x та y , що співвідноситься з літературними даними. Проте наявність пори призводить також до наявності незначної анізотропії.

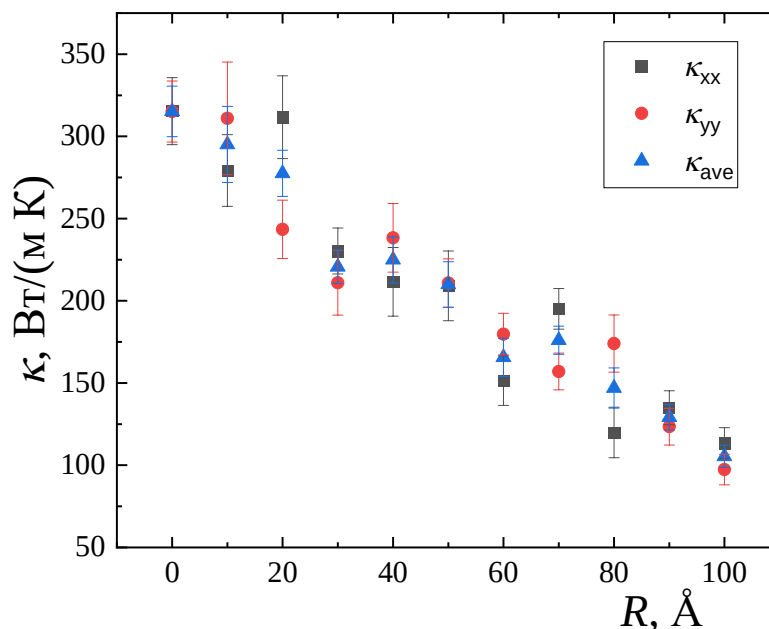


Рисунок 3.1. Залежність теплопровідності від радіусу пори для випадку (i) – одна пора в початковій системі.

На рисунку 3.2 представлено залежність теплопровідності поруватого нітриду бору для різних радіусів пор у випадку чотирьох (рис. 3.2а) та восьми пор (рис. 3.2б), сформованих у вихідній системі (Рис. 2.2 б та в, відповідно). У цьому випадку також спостерігається зменшення теплопровідності з радіусом пори.

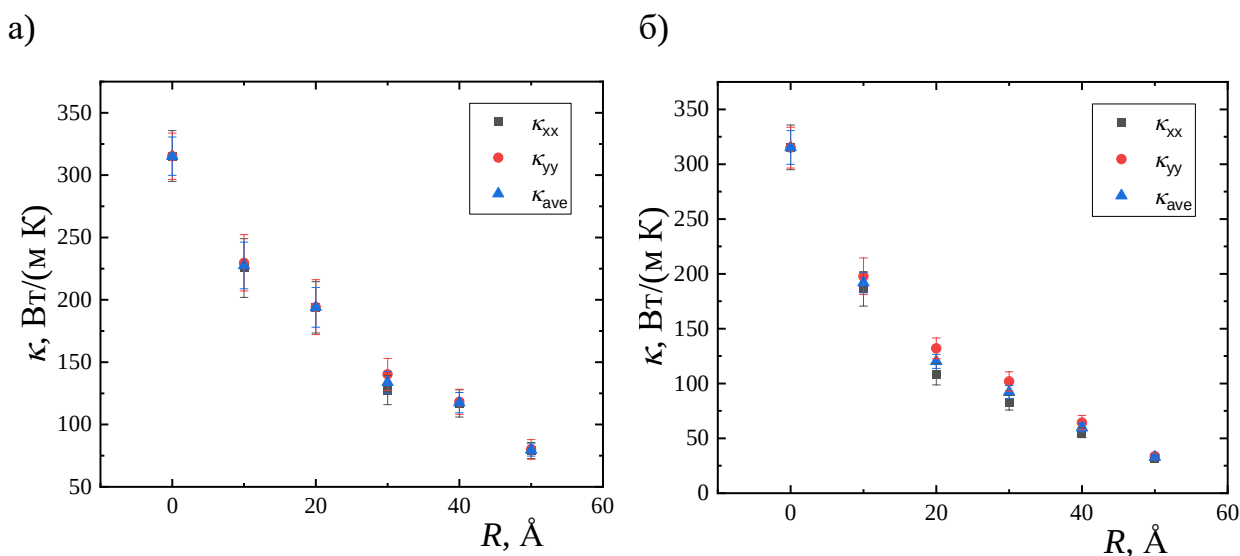


Рисунок 3.2. Залежність теплопровідності від радіусу пори для випадку (ii) – чотири (а) та (iii) вісім пор (б) сформованих в початковій системі.

Аналіз залежностей, представлених на рис. 3.1 та рис. 3.2 показують, що навіть за однакового радіуса пор теплопровідність систем з різною конфігурацією пор також відрізняється. Це пов'язано з тим, що за різних конфігурацій пор змінюється також густина інтерфейсу, про що свідчить і більш стрімкий характер залежностей при збільшенні густини пор. Також варто зазначити, що анізотропія теплопровідності зменшується за високих значень густини пор.

Для аналізу впливу питомої поверхні пор було розглянуто узагальнений графік для трьох конфігурацій середньої теплопровідності залежно від питомої густини пор:

$$s = \frac{2\pi Rn}{L_x L_y}, \quad (3.1)$$

де n – це кількість пор створених в початковій системі.

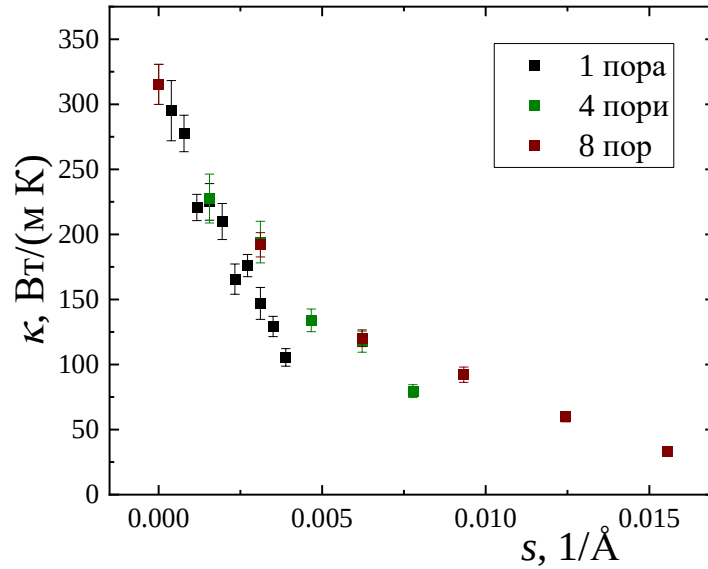


Рисунок 3.3. Залежність усередненої теплопровідності у напрямках x та y від питомої поверхні пор.

Як видно з даного рисунка, при значеннях питомої поверхні менших за $0,002 \text{ 1/\AA}$ теплопровідність для всіх розглянутих конфігурацій криві залежностей співпадають між собою, і значення теплопровідності визначається головним чином питомою поверхнею. При збільшенні питомої поверхні криві розходяться, що свідчить про зростання впливу інших чинників, які впливають на явище теплопереносу в таких системах.

Зокрема, в роботі було показано [16], що такий характер залежностей може бути пов'язаний з багаторазовим перевідбиванням фононів від границь пор. Для того, щоб перевірити це, була запропонована математична модель теплопровідності в поруватій двовимірній системі, яка представлена в наступному підрозділі.

3.2. Математична модель для оцінки теплопровідності у двохвимірних структурах

Як основу математичної моделі було розглянуто модель, запропоновану Мінічем та Ченом [17]. В цьому випадку теплопровідність поруватого нітриду бору може бути представлена в такому вигляді:

$$\kappa = \kappa_{bulk} f(P) g_{sca}, \quad (3.2)$$

де κ_{bulk} це теплопровідність бездефектного матеріалу, $f(P)$ – це фактор, який показує зменшення теплопровідності у поруватому середовищі внаслідок зменшення кількості матеріалу у зв'язку зі створенням пор; g_{sca} – фактор, який показує зменшення теплопровідності матеріалу внаслідок наявності розсіювальних центрів, в нашому випадку це границі пор.

Відповідно до ефективної моделі для теплопровідності в поруватому середовищі з циліндричними порами [18], функція $f(P)$ може бути представлена в наступному вигляді:

$$f(P) = \frac{1 - P}{1 + P}, \quad (3.3)$$

У випадку розсіяння фононів на границя пор, функція g_{sca} може бути представлена в наступному вигляді [17]:

де λ_{bulk} – це довжина вільного пробігу фононів в бездефектному матеріалі внаслідок фонон-фононного розсіяння, λ_{por} – це довжина вільного пробігу фононів внаслідок розсіяння на центрах розсіяння.

Для оцінки λ_{por} , розглянемо наближення пружного розсіяння фононів на границях пори, як і в [17]. У цьому випадку ефективна площа взаємодії фонону та пори дорівнює діаметру пори помноженому на ефективну товщину шару $\sigma_{sc} =$

$2Rt_{eff}$. Відповідно, під час проходження відстані L буде мати місце $N = 2Rt_{eff}L\eta$ зіткнень, де

$$\eta = \frac{n}{L_x L_y t_{eff}}, \quad (3.4)$$

об'ємна концентрація пор.

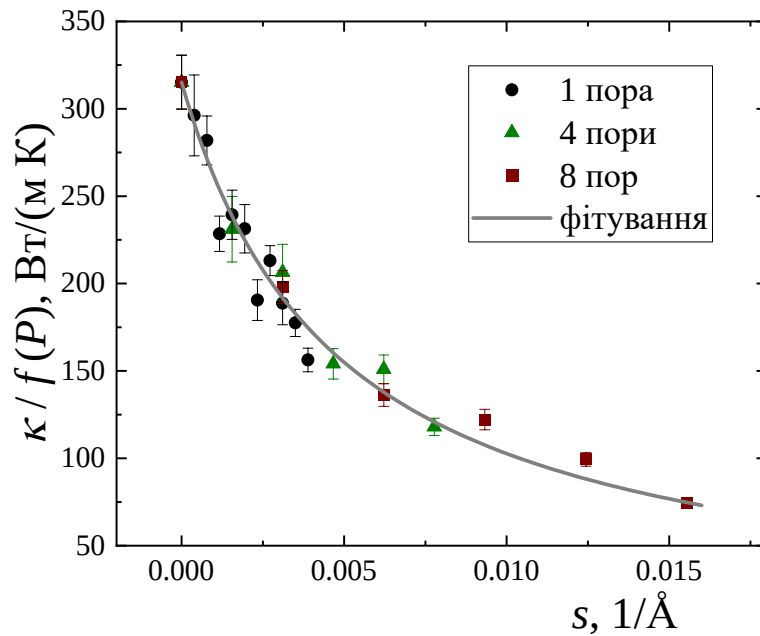


Рисунок 3.4. Залежність теплопровідності поруватого нітриду бору нормованої на $f(P)$ від питомої поверхні інтерфейсу. Суцільна крива показує результати фітування.

Оскільки, довжина вільного пробігу це довжина пробігу на кількість актів розсіяння, то остаточно ми маємо довжину вільного пробігу виражену через питому поверхню:

$$\lambda_{por} = \frac{LL_x L_y t_{eff}}{2Rt_{eff}Ln} = \frac{L_x L_y}{2Rn} = \frac{\pi}{s}, \quad (3.5)$$

Тобто остаточно для теплопровідності, враховуючи правило Матізієна, ми маємо такий вираз:

В данному виразі єдиним невідомим є значення λ_{bulk} , яке можна отримати шляхом фітування даних, отриманих молекулярною динамікою.

На Рис. 3.3 представлено залежність теплопровідності поруватого нітриду бору від температури нормовану на $f(P)$. В цьому випадку, отриману залежність можна описати гіперболічним виразом. Суцільною лінією на рис. 3.3 показано аналітичну криву, яку було отримано шляхом фітування молекулярно динамічних даних, де як параметром фітування було отримано значення $\lambda_{bulk} = 650 \pm 20$ нм.

ВИСНОВКИ

В роботі представлено результати досліджень теплопровідності двовимірного поруватого нітриду бору. З застосуванням методів молекулярної динаміки було:

1. Встановлено залежність теплопровідності поруватого двовимірного нітриду бору від радіусу пор для різних конфігурацій їх розміщень. Показано, що зі збільшенням радіусу пор теплопровідність досліджуваної системи зменшується. При значеннях питомої поверхні пор менших за $0,002 \text{ \AA}^{-1}$, величина теплопровідності незалежно від конфігурації пор визначається переважно питомою поверхнею, тоді як при більших значеннях починає впливати багатократне перевідбивання фононів від границь.
2. Побудовано математичну модель, яка описує отримані результати молекулярно-динамічних розрахунків і дозволяє оцінити теплопровідність поруватого середовища, одночасно враховуючи зменшення кількості матеріалу внаслідок наявності пор та ефекти розсіяння фононів безпосередньо на їхніх границях.
3. Розраховано значення довжини вільного пробігу фононів у досліджуваній структурі нм шляхом апроксимації результатів молекулярної динаміки за допомогою розробленої аналітичної моделі. Отримана залежність нормованої теплопровідності добре описується гіперболічним виразом, де довжина вільного пробігу фононів виступає головним параметром.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Sevik C., Kinaci A., Haskins J., Çağın T. Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride nanostructures. *Physical Review B*. 2011. Vol. 84, No. 8. Art. 085409.
- [2] Mortazavi B., Pereira L. F. C., Jiang J.-W., Rabczuk T. Modelling heat conduction in polycrystalline hexagonal boron-nitride films. *Physical Review B*. 2012. Vol. 86, No. 7. Art. 075403.
- [3] Sabetvand R., Toghraie D., Hekmatifar M. The molecular dynamics study of boron-nitride nanosheet roughness after atomic bombardment process. *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 331. Art. 115733.
- [4] Geim A. K., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature*. 2013. Vol. 499. P. 419–425.
- [5] Chen S., Wu Q., Mishra C., Kang J., Zhang H., Cho K., Cai W., Balandin A. A., Ruoff R. S. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature Materials*. 2012. Vol. 11, No. 3. P. 203–207.
- [6] Wan J., Jiang J.-W., Park H. S. Machine learning-based design of porous graphene with low thermal conductivity. *Carbon*. 2020. Vol. 157. P. 262–269.
- [7] Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*. 2004. Vol. 3, No. 6. P. 404–409.
- [8] Miró P., Audiffred M., Heine T. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. P. 6537–6554.
- [9] Pham V.-T., Fang T.-H. Mechanical and thermal characterizations of nanoporous two-dimensional boron nitride membranes. *Scientific Reports*. 2022. Vol. 12. Art. 6306.
- [10] Moore A. L., Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Materials Today*. 2014. Vol. 17, No. 4. P. 163–174.

- [11] Hansson T., Oostenbrink C., van Gunsteren W. F. Molecular dynamics simulations. *Current Opinion in Structural Biology*. 2002. Vol. 12, No. 2. P. 190–196. Tomas Hansson, Chris Oostenbrink, Wilfred F van Gunsteren, Molecular
- [12] Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*. 1967. Vol. 159, No. 1. P. 98–103.
- [13] Nosé S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*. 1991. Vol. 103. P. 1–46.
- [14] Nosé S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*. 1991. Vol. 103. P. 1–46.
- [15] Isaiev M., Kyrychenko N., Kuryliuk V., Lacroix D. Features of phonon scattering by a spherical pore: Molecular dynamics insight. *Applied Physics Letters*. 2024. Vol. 124, No. 14. Art. 142202.
- [16] Isaiev M., Kuryliuk V., Lacroix D. Molecular dynamics study of phonon scattering by spherical pores in crystalline materials. *Journal of Applied Physics*. 2023. Vol. 133, No. 19. Art. 195102.
- [17] Schelling P. K., Phillpot S. R., Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 95, No. 11. P. 6082–6091.
- [18] McGaughey A. J. H., Kaviani M. Quantitative validation of the Boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model under the single-mode relaxation time approximation. *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96, No. 1. P. 376–384.