



# بررسی خواص حرارتی نانورق‌های دوبعدی کربن نیتريد $C_2N$ به روش دینامیک مولکولی

داود بندی<sup>۱</sup>، یاسر بهاری<sup>۱\*</sup> و علی رجب‌پور<sup>۲</sup>

۱- گروه نانوفناوری، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، گیلان

۲- آزمایشگاه شبیه‌سازی و محاسبات پیشرفته، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

**چکیده:** نیتريد کربن متخلخل، دوبعدی و تک‌لایه به شکل  $C_2N$  ماده نوینی است که سنتز آن به‌تازگی گزارش شده و به دلیل خواص جالب آن مورد توجه پژوهشگران زمینه نانو قرار گرفته است. در این مطالعه، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی کلاسیک به بررسی خواص حرارتی این ماده پرداخته شده است. اثر طول‌های مختلف از ۱۰ تا ۲۰۰ نانومتر و در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین بر هدایت حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر آن است که هدایت حرارتی ساختار به شدت به طول و دمای آن وابسته بوده و با افزایش طول و کاهش دمای ساختار، افزایش می‌یابد. همچنین، هدایت حرارتی ساختار تحت اعمال کرنش تک‌محوری و دومحوری مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد بر خلاف برخی ساختارهای دوبعدی مانند گرافن، هدایت حرارتی ساختار ابتدا تا مقادیر کرنش ۱۲٪ و ۴٪ به ترتیب برای کرنش تک‌محوری و دومحوری افزایش و سپس، در کرنش‌های بیشتر کاهش می‌یابد و در نهایت به مقداری کمتر از هدایت حرارتی ساختار بدون کرنش می‌رسد. بررسی بیشتر مشخص کرد که در ابتدای اعمال کرنش تا مقادیر بالا، کاهش چین و چروک در ساختار رخ می‌دهد که در نتیجه باعث افزایش هدایت حرارتی می‌شود.

**واژگان کلیدی:** هدایت حرارتی،  $C_2N$ ، نانوساختار، دینامیک مولکولی، کرنش.

## ۱- مقدمه

تولید گرافن به عنوان یک ماده نانوساختار و دوبعدی مهم در ابتدای قرن جدید و ارائه خواص منحصر به‌فرد آن از جمله خواص حرارتی، الکترونیکی، مکانیکی، نوری توجه بسیاری از محققان جهان را در سال‌های اخیر به تحقیق و بررسی در زمینه مواد دوبعدی جدید و تک‌لایه معطوف داشته است که به کشف و سنتز مواد دوبعدی نوینی انجامیده است. از جمله مهمترین این مواد دوبعدی خانواده نیتريد کربن است که در آن پیوند کوالانسی کربن و نیتروژن الگوهای ساختاری منظم و پایداری را ایجاد کرده که منجر به توسعه گروهی از مواد نیتريد کربنی مانند  $C_2N$ ،

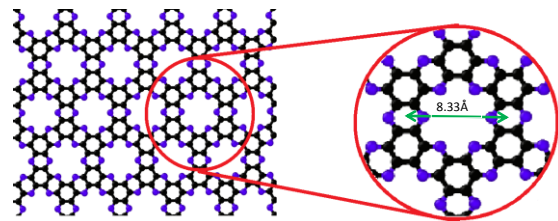
$C_3N$ ،  $C_4N$ ،  $C_3N_2$ ،  $C_3N_4$ ،  $C_3N_5$ ،  $C_3N_6$  و  $C_4N_2$  شده است [۱]. به‌طور خاص،  $C_2N$  ماده نوین دوبعدی است که در سال ۲۰۱۵ توسط محمود و همکارانش [۲] به روش شیمیایی سنتز و معرفی شد. شکل ۱ ساختار این ماده را نشان می‌دهد که شبیه گرافن بوده و از حلقه‌هایی از اتم‌های کربن تشکیل شده است که توسط اتم‌های نیتروژن به هم متصل می‌شوند و ساختار متخلخل منحصر به‌فرد و حفره‌داری ایجاد شده است به نحوی که هر حفره بزرگ دارای ۶ اتم نیتروژن و ۱۲ اتم کربن بوده و ثابت شبکه ساختار برابر ۸/۳۳ آنگستروم است [۳]. از این رو این ماده گرافن حفره‌دار نیتروژنی نیز نام نهاده شده است [۲].  $C_2N$  به‌دلیل داشتن ترکیب پایدار، می‌تواند به‌راحتی با استفاده از مواد اولیه و به روش‌های مختلف ساخته شود [۴]. این ماده تا

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۱۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۱۰

دمای ۷۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و به دلیل قطبیت بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوب و نیز خواص الکترونیکی منحصر به فرد در کاربردهای مختلف مانند انتقال حرارت [۵]، جذب و جداسازی [۶، ۷]، کاتالیست [۸]، زیست‌پزشکی [۹]، ذخیره انرژی [۱۰، ۱۱] و حسگرها [۱۲] استفاده شده است.



شکل ۱- طرح‌واره ساختار نانورق دوبعدی  $C_2N$ . دایره‌های سیاه و آبی به ترتیب کربن و نیتروژن را نشان می‌دهند. ثابت شبکه ساختار ۸/۳۳ آنگستروم است.

نظر به خواص انتقال حرارت مناسب این ماده، تاکنون مطالعات شبیه‌سازی مختلفی برای بررسی هدایت حرارتی نانورق  $C_2N$  صورت گرفته است. اویانگ و همکاران [۱۳] با استفاده از محاسبات اصول اولیه، هدایت حرارتی  $C_2N$  تک‌لایه در دمای اتاق را  $82/22 \text{ W/m.K}$  گزارش کردند که به طور قابل توجهی کمتر از هدایت حرارتی گرافن (حدود  $3500 \text{ W/m.K}$ ) است. ژانگ و ژو [۱۴] با استفاده از روش دینامیک مولکولی تعادلی نشان دادند که مقادیر هدایت حرارتی  $C_2N$  در مقایسه با گرافن به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و دلیل آن را به کاهش سرعت و کوتاه شدن طول عمر فونون‌های  $C_2N$  و وجود حفره‌های منظم نیتروژن‌دار نسبت دادند. مرتضوی و همکاران [۱۵] هدایت حرارتی  $C_2N$  دوبعدی را از طریق شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی و با استفاده از پتانسیل ترسف بهینه شده در  $300$  کلوین برابر  $64/8 \text{ W/m.K}$  و با پویش آزاد میانگین فونون  $34$  نانومتر گزارش کردند. عربها و رجب‌پور [۵] خواص مکانیکی و حرارتی  $C_2N$  را به روش دینامیک مولکولی غیرتعادلی و با استفاده از پتانسیل‌های بین اتمی مبتنی بر یادگیری ماشینی و کلاسیک شبیه‌سازی کردند و به مقایسه نتایج حاصل از این پتانسیل‌ها پرداختند. هدایت حرارتی  $C_2N$  گزارش شده در دمای اتاق برابر  $3 \pm 85/47 \text{ W/m.K}$  برای پتانسیل بین اتمی مبتنی بر یادگیری ماشینی و  $5 \pm 63/29 \text{ W/m.K}$  برای پتانسیل ترسف بود.

با توجه به مطالب یاد شده و اهمیت بررسی خواص حرارتی ماده دوبعدی و متخلخل  $C_2N$ ، در تحقیق حاضر به مطالعه جامعی در خصوص رفتار حرارتی این ماده با استفاده از روش دینامیک مولکولی غیرتعادلی و پتانسیل کلاسیک ترسف پرداخته شده است. هدایت حرارتی در طیف وسیعی از طول ساختار، دمای سیستم و همچنین، تحت کرنش کششی تک‌محوری و دومحوری مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بسیار جالب توجه است به طوری که هدایت حرارتی این ماده تحت هر دو کرنش تک‌محوری و دومحوری در مقادیر کم ابتدا افزایش و سپس در مقادیر بیشتر کرنش کاهش می‌یابد که برخلاف رفتار هدایت حرارتی مواد دوبعدی مشابه مانند گرافن است.

## ۲- تئوری و روش

در این مطالعه از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی به کمک بسته محاسباتی لمپس [۱۶] برای محاسبه هدایت حرارتی ماده دوبعدی و نانوساختار  $C_2N$  استفاده شد. همچنین نمایش اتم‌ها به کمک نرم‌افزار OVITO [۱۷] صورت گرفته است. جهت توصیف نیروهای بین اتمی، از پتانسیل ترسف BNC که برهم‌کنش‌های کربن و نیتروژن را به خوبی توصیف می‌کند استفاده شد [۱۸]. اثر طول، دما و کرنش کششی تک محوری و دومحوری بر هدایت حرارتی نانورق  $C_2N$  بررسی شد.

برای بررسی اثر طول و دما، طول‌های تقریبی ۱۰ تا ۲۰۰ نانومتر در دماهای ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط مرزی دوره‌ای در جهت‌های  $x$  و  $y$  و شرایط مرزی آزاد در جهت  $z$  در نظر گرفته شد. معادلات حرکت نیوتن از طریق الگوریتم ورت سرعتی با گام زمانی ۱ فمتوثانیه اعمال شد. برای انجام محاسبات در طول و دمای مورد نظر، در ابتدا ساختار به مدت ۲۰۰ پیکوثانیه تحت هنگرد NPT به آسایش رسانده شد و بعد از آن به مدت ۲۰۰ پیکوثانیه در دمای مورد نظر تحت هنگرد NVT قرار گرفت. سپس، سیستم به مدت ۴ نانو ثانیه تحت شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی قرار گرفت.

برای بررسی اثر کرنش بر هدایت حرارتی، علاوه بر تنظیمات ذکر شده و بعد از آسایش ساختار در هنگرد NPT، سیستم در کرنش تک محوری تحت بار کششی در جهت  $x$  و در کرنش دو محوری

K است، از طریق ترموستات نوز-هوفر تحت هنگرد NVT تنظیم شد. قسمت‌های بین دو ناحیه سرد و گرم نیز تحت هنگرد NVE قرار گرفت.

دمای هر دال به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۹]:

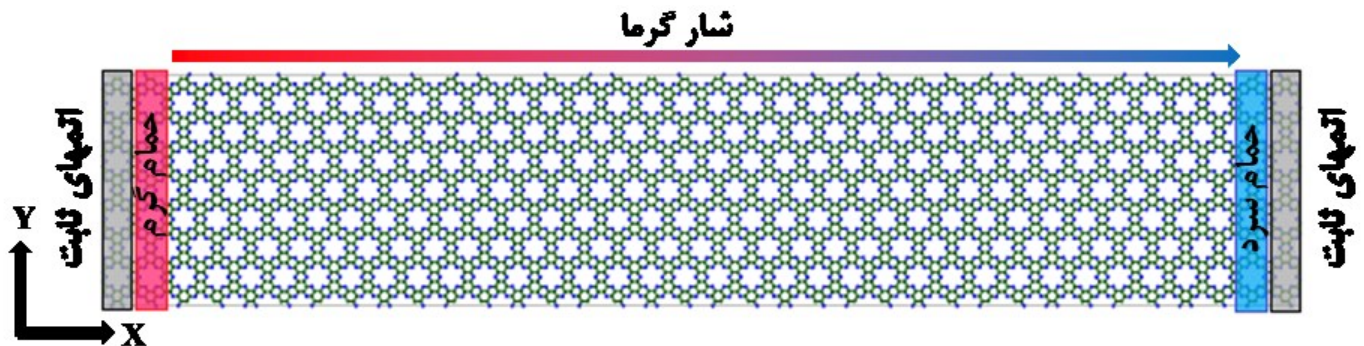
$$T_i = \frac{2}{(3N_i k_B)} \sum_1^N 1/2mv_i^2 \quad (1)$$

که در آن  $T_i$  دمای هر دال،  $N_i$  تعداد اتم‌های دال  $i$ ،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $m$  جرم اتمی و  $v_i$  سرعت اتم  $i$  است. در شکل ۳، تغییرات دمایی دال‌ها به همراه حمام‌های گرم و سرد در طول شبیه‌سازی برای یک نانورق بدون کرنش نمایش داده شده است که نشان دهنده پایایی سیستم است.

تحت بار کششی در جهات  $x$  و  $y$  تحت سرعت کرنش ثابت  $10^{-3}$  نانومتر به مرزها قرار داده شد. ابعاد نانورق  $C_{2N}$  برای کرنش‌های تک محوری و دومحوری برابر  $19/99 \times 20/19$  نانومتر در نظر گرفته شد.

برای بررسی اثر کرنش بر هدایت حرارتی، علاوه بر تنظیمات ذکر شده و پس از آسایش ساختار در هنگرد NPT، سیستم در کرنش تک محوری تحت بار کششی در جهت  $x$  و در کرنش دو محوری تحت بار کششی در جهات  $x$  و  $y$  تحت سرعت کرنش ثابت  $10^{-3}$  نانومتر به مرزها قرار داده شد. ابعاد نانورق  $C_{2N}$  برای کرنش‌های تک محوری و دومحوری برابر  $19/99 \times 20/19$  نانومتر در نظر گرفته شد.

برای ایجاد گرادیان دما و اندازه‌گیری شار گرمایی، سیستم به دال‌هایی (slabs) با عرض ۱ نانومتر تقسیم شد (شکل ۲). دو قسمت ابتدایی و انتهایی ساختار در طول شبیه‌سازی ثابت نگه داشته شد (ناحیه مشکلی). سپس، دو ناحیه نزدیک به نواحی ثابت به‌طور جداگانه به عنوان مناطق گرم (ناحیه قرمز) و سرد (ناحیه آبی) به ترتیب روی دمای  $T+\Delta T$  و  $T-\Delta T$  که در آن  $\Delta T=20$

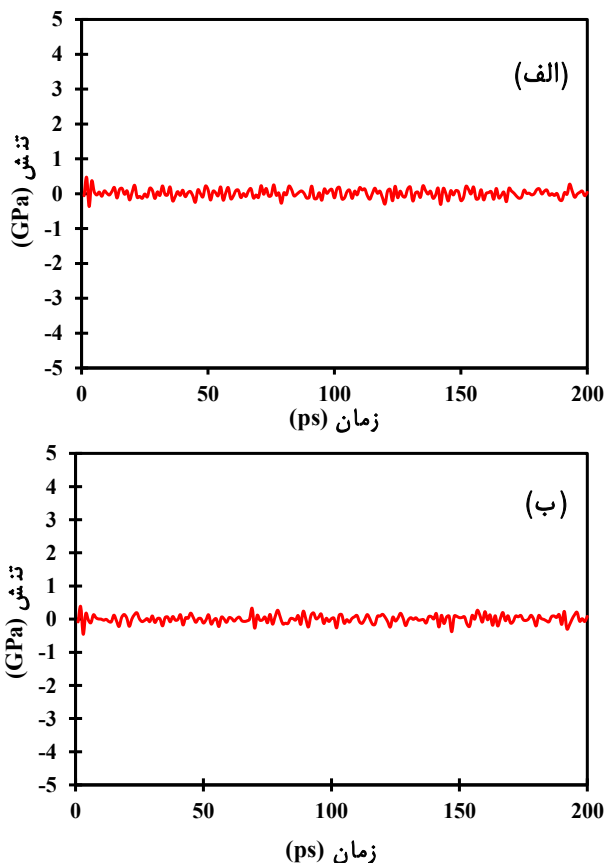


شکل ۲: تقسیم‌بندی ماده به نواحی مختلف برای محاسبه هدایت حرارتی به روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی. رنگ مشکلی نواحی ثابت شده، رنگ قرمز ناحیه گرم، رنگ آبی ناحیه سرد را نشان می‌دهد

برای محاسبه هدایت حرارتی به روش دینامیک مولکولی غیرتعادلی، از قانون فوریه استفاده می‌شود [۲۰]:

$$q_x = -kA \left( \frac{dT}{dx} \right) \quad (2)$$

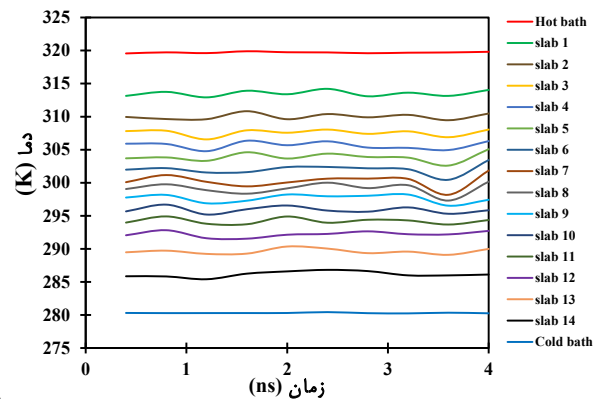
در این رابطه  $q_x$  شار گرمایی،  $A$  سطح مقطع و  $dT/dx$  گرادیان دما در بعد طول است.



شکل ۴: نمودار تنش بر حسب زمان شبیه‌سازی برای نمونه بدون کرنش: (الف) تنش در راستای X و (ب) تنش در راستای Y.

در هر مرحله شبیه‌سازی مقدار معینی انرژی توسط ترموستات به اتم‌های ناحیه داغ افزوده می‌شود و مقدار انرژی معادل آن توسط ترموستات دیگر از اتم‌های ناحیه سرد حذف می‌شود، به طوری که به طور متوسط، کل انرژی مبادله شده بین سیستم و ترموستات صفر است. بنابراین مقدار شیب این نمودارها از نظر عددی باید تقریباً مساوی ولی از نظر علامت، عکس هم باشد.

در مورد نمونه نمایش داده شده در شکل ۵، مقادیر شیب انرژی به ترتیب  $43/2 \text{ nJ/K}$  برای ناحیه سرد و  $-43/6 \text{ nJ/K}$  برای ناحیه گرم است که همخوانی عالی را نشان می‌دهد. همچنین برای محاسبه گرادیان دما در بعد طول  $(dT/dX)$ ، از شیب خط نمودار تغییرات دما در ناحیه میانی بر حسب مکان استفاده می‌شود (شکل ۵-ب). در نهایت مقدار هدایت حرارتی ساختار  $(k)$  از قانون فوریه (رابطه ۲) محاسبه می‌شود.



شکل ۳: یک نمونه از تغییرات دمایی دال‌ها و حمام‌های گرم و سرد در طول شبیه‌سازی برای ساختار بدون کرنش.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۴، نشان می‌دهد که تنش ساختار حول صفر در طول شبیه‌سازی نوسان می‌کند (برای نمونه‌های بدون کرنش) که نشان دهنده آن است که پس از اعمال هنگرد NPT تنش در سیستم به صفر رسیده و سیستم به آسایش رسیده است. همان‌طور که در شکل ۵-الف نمایش داده شده است، برای محاسبه شار گرما از شیب خطوط انرژی بر حسب زمان شبیه‌سازی در نواحی سرد و گرم استفاده می‌شود که در آن سیستم به حالت پایدار غیرتعادلی رسیده است.

که هدایت حرارتی در ۶۰۰ کلوین تقریباً به نصف میزان آن در ۲۰۰ کلوین کاهش یافته است. این امر بیانگر آن است که در انتقال حرارتی  $C_{2N}$  پراکندگی فونون-فونون بر پراکندگی نقص-فونون غالب است و افزایش دما منجر به افزایش سرعت پراکندگی فونون-فونون می‌شود. این پدیده به ابعاد ماده، وجود حفره‌ها و همچنین، حضور دو گونه اتمی مختلف در ماده نسبت داده شده است [۱۵]. پراکندگی نقص معمولاً به دما حساس نبوده و به آن وابستگی ندارد [۲۱].

### ۳-۲- اثر عرض ساختار بر هدایت حرارتی

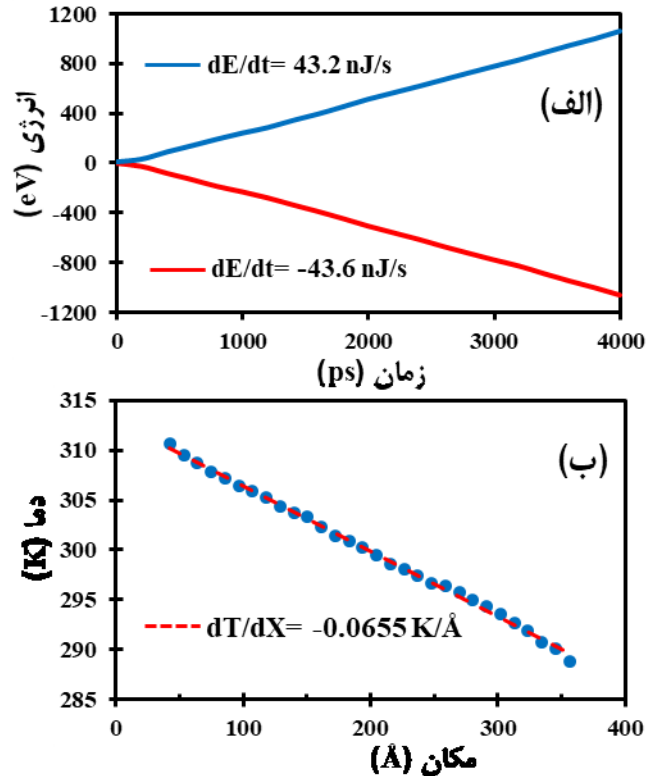
برای بررسی اثر عرض بر هدایت حرارتی ماده دوبعدی  $C_{2N}$ ، عرض‌های مختلفی از ۲/۸۹ تا ۴۶/۱۶ نانومتر در نظر گرفته شد و شبیه‌سازی در دمای ۳۰۰ کلوین و در طول ثابت ۴۶/۶۴ نانومتر اجرا شد. نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است که مؤید آن است که با افزایش عرض نانورق  $C_{2N}$ ، هدایت حرارتی آن تغییر چندانی ندارد و مستقل از آن است.

جدول ۱: تأثیر عرض نانورق  $C_{2N}$  بر هدایت حرارتی آن در دمای ۳۰۰ کلوین و طول ثابت ۴۶/۶۴ نانومتر

عرض (nm)	۲/۸۹	۵/۷۷	۱۱/۵۴	۲۳/۰۸	۴۶/۱۶
$k$ (W/m.K)	۳۶/۱	۳۴/۰	۳۴/۱	۳۵/۶	۳۵/۹

### ۳-۳- اثر طول ساختار

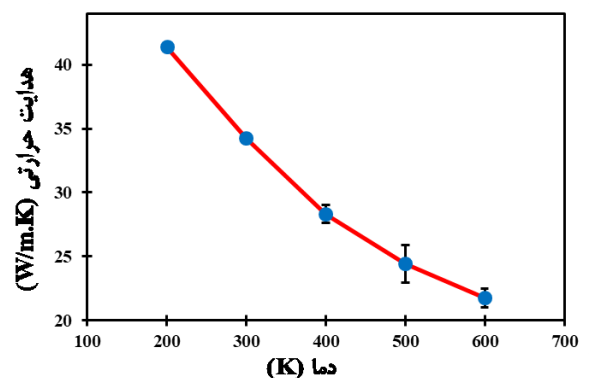
برای بررسی اثر طول بر هدایت حرارتی، محدوده طولی وسیعی از ۱۰ تا ۲۰۰ نانومتر برای ساختار در نظر گرفته شد و علاوه بر این، اجراها در دماهای متنوعی از ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در شکل ۷ نمایش داده شده است که بیانگر آن است که هدایت حرارتی ساختار در کلیه دماها به شدت به طول آن وابسته است. تغییرات هدایت حرارتی برای اندازه طول‌های ورق کوچک به‌ویژه در دماهای کمتر چشمگیرتر است اما با افزایش اندازه ورق تا ابعاد ۲۰۰ نانومتر، مقادیر هدایت حرارتی به حالت حدی خود نزدیک می‌شوند.



شکل ۵: (الف) تغییرات انرژی نواحی سرد و گرم بر حسب زمان. (ب) تغییرات دمای ناحیه میانی بر حسب مکان در طول نانوساختار. ابعاد نانورق  $C_{2N}$  در این مورد به طول ۳۹/۹۷ و عرض ۵/۷۷ نانومتر بوده است.

### ۳-۱- اثر دمای سیستم

برای بررسی اثر دما، طول ثابتی (۴۶/۶۴ نانومتر) از نانورق  $C_{2N}$  در نظر گرفته شد و هدایت حرارتی ساختار در محدوده دمایی ۲۰۰ الی ۶۰۰ کلوین مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۶: نمودار هدایت حرارتی بر حسب دمای سیستم برای نانورق دوبعدی  $C_{2N}$ . طول ورق ۴۶/۶۴ نانومتر است.

شکل ۶ نشان می‌دهد که هدایت حرارتی نانورق  $C_{2N}$  به دما وابستگی شدیدی دارد و با افزایش دما کاهش می‌یابد، به نحوی



$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_{\infty}} \left( 1 + \frac{\Lambda}{L} \right) \quad (3)$$

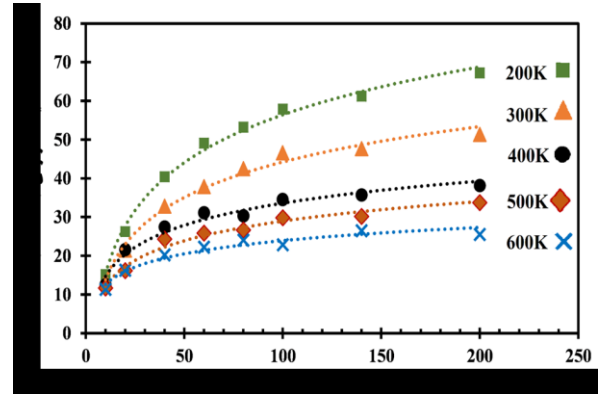
که در آن هدایت حرارتی در طول مورد نظر،  $k_{\infty}$  هدایت حرارتی مستقل از اندازه (هدایت حرارتی در طول بی‌نهایت)،  $\Lambda$  پوشش آزاد میانگین فونون و  $L$  طول ماده است.

جدول ۲: هدایت حرارتی بی‌نهایت و پوشش آزاد میانگین مؤثر فونون‌ها در دمای ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین برای نانورق دوبعدی  $C_2N$

T (K)	$k_{\infty}$ (W/m.K)	$\Lambda$ (nm)
۲۰۰	۸۴/۰۳	۴۵/۱۷
۳۰۰	۶۰/۲۴	۳۴/۵۱
۴۰۰	۴۲/۵۵	۲۳/۰۹
۵۰۰	۳۵/۰۹	۲۰/۵۹
۶۰۰	۲۷/۷	۱۴/۳۶

با ترسیم معکوس هدایت حرارتی در دمای مشخص بر حسب طول ساختار، می‌توان رسانایی حرارتی در بی‌نهایت و نیز پوشش

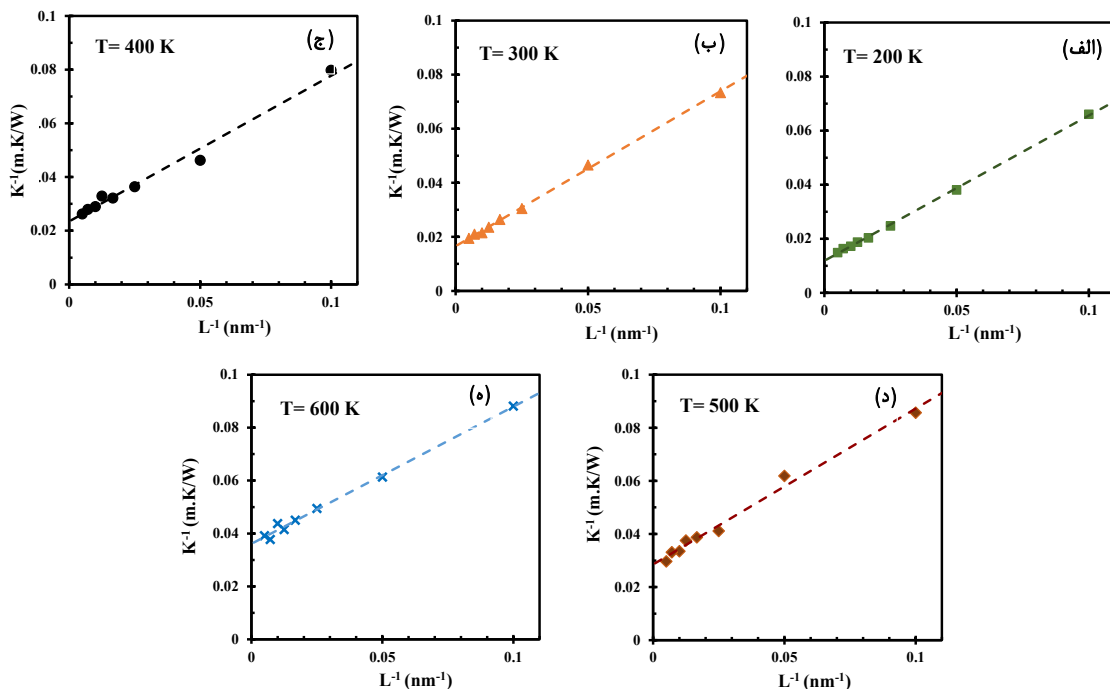
آزاد میانگین مؤثر فونون را تقریب زد (شکل ۸). این مقادیر برای هر دما در جدول ۲ خلاصه شده است.



شکل ۷: هدایت حرارتی نانورق دوبعدی  $C_2N$  در طول‌ها و دماهای مختلف.

برای ماده در طول‌های کم که انتقال فونون‌ها به صورت بالستیک است هدایت حرارتی تقریباً به صورت خطی در حال افزایش است. در طول‌های به اندازه کافی بزرگ، هدایت حرارتی به یک مقدار مشخص که مربوط به رژیم انتشار است، می‌رسد و در طول‌های متوسط، سیستم در منطقه‌ای قرار دارد که در حال انتقال از منطقه حرارتی بالستیک به انتشار گرما است [۲۲].

هدایت حرارتی با معکوس طول توسط رابطه زیر توصیف می‌شود [۲۳]:

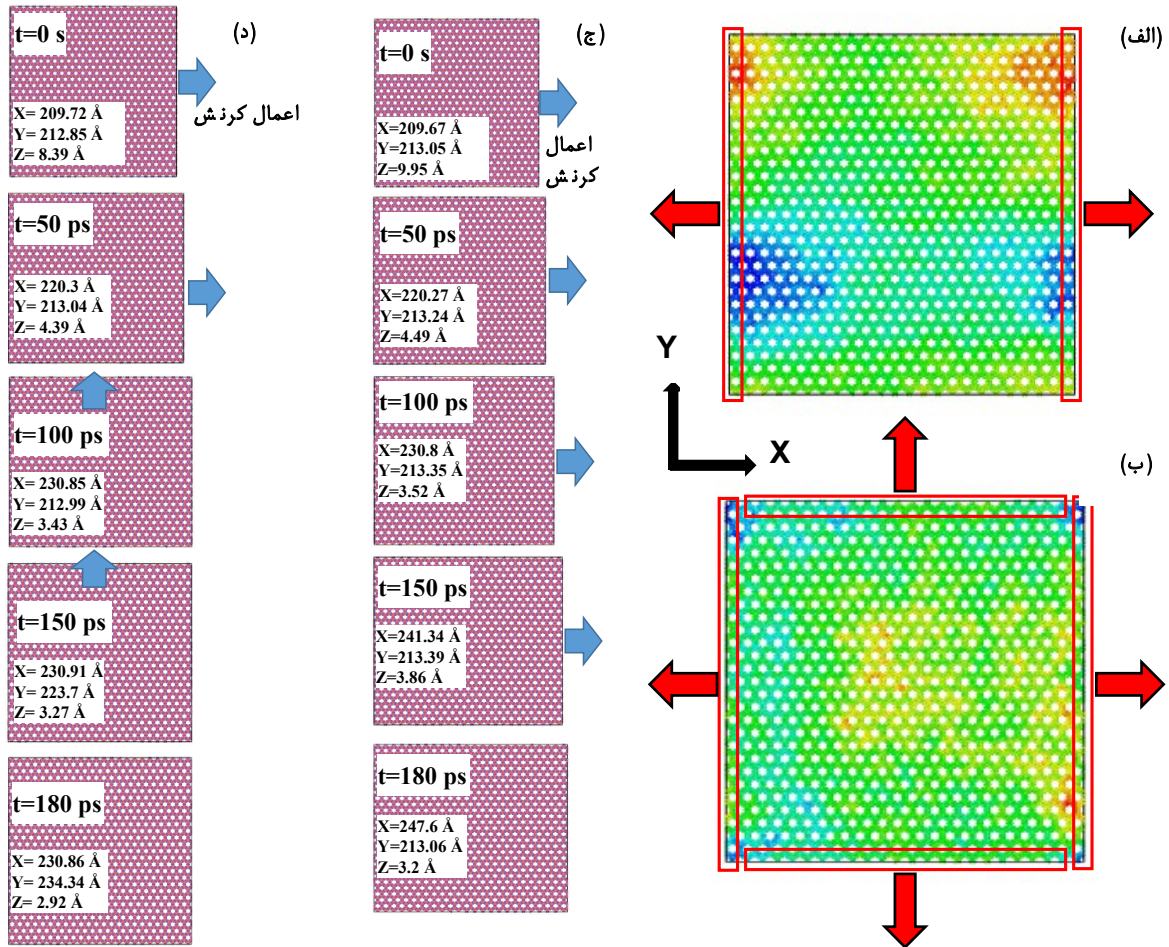


شکل ۸: نمودار معکوس هدایت حرارتی بر حسب معکوس طول برای نانوساختار دوبعدی  $C_2N$  در دماهای ۲۰۰ تا ۶۰۰ کلوین.

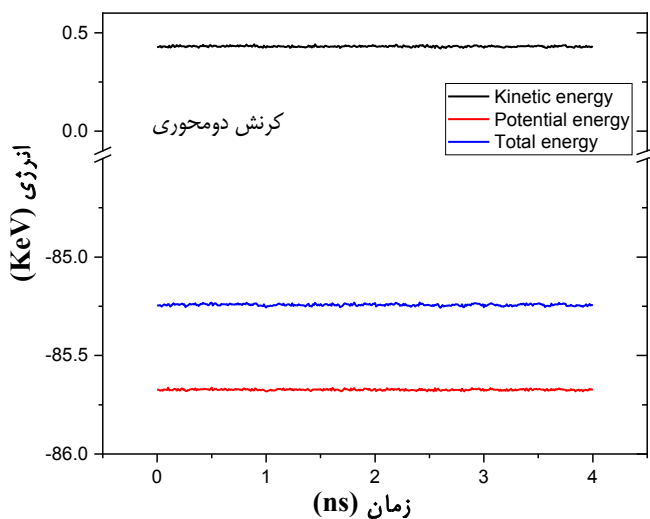
## ۳-۴- اثر کرنش بر هدایت حرارتی

در مطالعه حاضر، اثر هر دو نوع کرنش تک‌محوری و دومحوری بر هدایت حرارتی نانووورق تک‌لایه و دوبعدی  $C_2N$  بررسی شد. طرح‌واره نحوه اعمال کرنش تک‌محوری در جهت  $x$  و کرنش دومحوری در جهات  $x$  و  $y$  به مرزها به ترتیب در شکل‌های ۹-الف و ۹-ب نشان داده شده است. نقاط رنگی معرف تغییر ارتفاع و ایجاد چین و چروک در ساختار است به نحوی که رنگ آبی کمترین و رنگ قرمز بیشترین ارتفاع را نمایش می‌دهد. قابل توجه است که در کرنش دومحوری به دلیل اعمال نیروها از ۴ جهت، چین و چروک کمتری در ساختار دیده می‌شود و ساختار صاف‌تری در کرنش‌های کمتر، نسبت به کرنش تک‌محوری به دست می‌آید. در شکل‌های ۹-ج و ۹-د نیز اسنپ‌شات‌های متعددی در لحظات مختلف شبیه‌سازی به عنوان نمونه در مورد کرنش‌های تک‌محوری ۱۸ درصد و دومحوری ۱۰ درصد نشان داده شده است که تغییرات طولی در مورد کرنش تک‌محوری و طولی و عرضی در مورد کرنش دومحوری در آن مشهود است. نمودارهای انرژی مرتبط با نمونه‌های مذکور نیز در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نمایش داده شده است که در آن انرژی کل سیستم پایسته است.

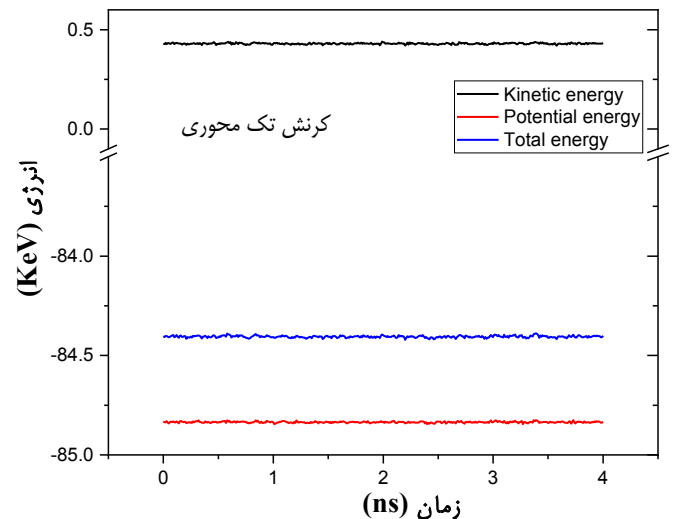
برای بررسی اثر کرنش تک‌محوری، در ابتدا نانووورقی از  $C_2N$  به طول ۱۹/۹۹ و عرض ۲۰/۱۹ نانومتر در دمای ۳۰۰ کلوین تحت کرنش تک‌محوری در راستای  $x$  قرار گرفت. مطابق شکل ۱۲-الف، مشاهده شد که با افزایش کرنش تا ۱۲٪، هدایت حرارتی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد به طوری‌که در کرنش‌های ۱۶ درصد و بیش‌تر از آن، هدایت حرارتی به کمتر از حالت بدون کرنش می‌رسد. این مساله برخلاف نتایج گزارش شده از رفتار حرارتی گرافن تحت کرنش است. برای درک درست‌تر از این موضوع، میزان چین و چروک ساختار در راستای عمود بر صفحه ( $z$ ) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از رابطه  $h = \sqrt{\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle}$ ، انحراف استاندارد مؤلفه  $z$  موقعیت اتمی - که نشان دهنده میزان چین و چروک ساختار است - محاسبه و مقدار آن بر حسب درصد کرنش ترسیم می‌شود (شکل ۱۲-ب). این نمودار به وضوح کاهش چین و چروک و صاف شدن ساختار را با افزایش کرنش نشان می‌دهد.



شکل ۹: اعمال کرنش: الف) تک محوری در جهت X و ب) دوماحوری در جهت X و Y بر نانویوک دوبعدی  $C_2N$ . رنگ قرمز بیشترین و رنگ آبی کمترین ارتفاع را نشان می‌دهد. اسپنشات‌های مرتبط در لحظات مختلف شبیه‌سازی برای نمونه تحت کرنش ج) تک محوری ۱۸ درصد و د) دوماحوری ۱۰ درصد.

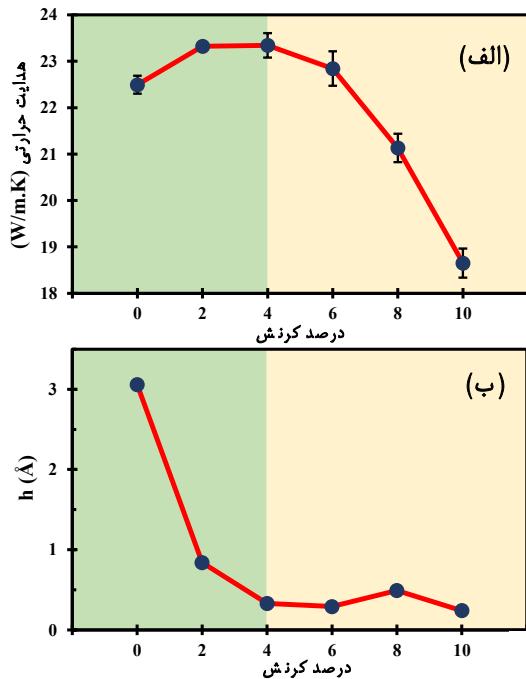


شکل ۱۱: نمودارهای انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و انرژی کل برای نمونه تحت کرنش دوماحوری ۱۰ درصد.



شکل ۱۰: نمودارهای انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و انرژی کل برای نمونه تحت کرنش تک محوری ۱۸ درصد.

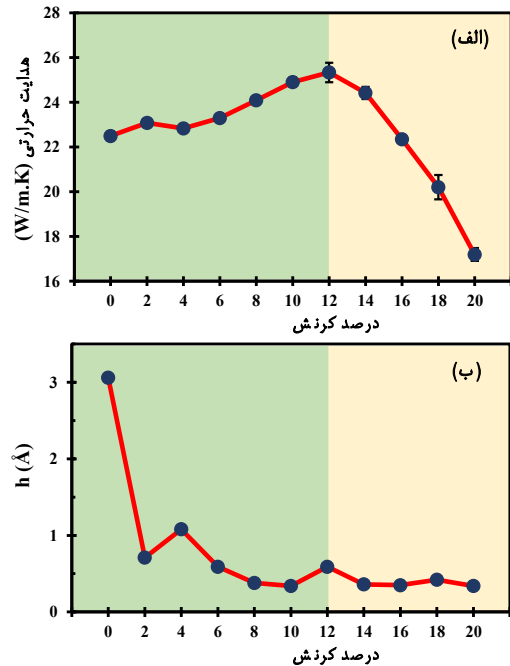




شکل ۱۳:

الف) تغییرات هدایت حرارتی نانوروق دوبعدی C<sub>2</sub>N تحت اعمال کرنش دومیحوری. ابعاد نانوروق ۱۹/۹۹×۲۰/۱۹ نانومتر و دمای سیستم ۳۰۰ کلوین است. ب) نمودار تغییرات چین و چروک ساختار بر حسب کرنش دومیحوری.

می‌دهد که این کمیت با اعمال کرنش کاهش یافته و در کرنش ۴ درصد به کمینه مقدار خود می‌رسد که در نتیجه باعث افزایش هدایت حرارتی ساختار می‌شود. در ادامه و با اعمال کرنش دومیحوری بیشتر از ۴ درصد، تغییری در چین و چروک حاصل نمی‌شود و تنها ضعیف‌تر شدن پیوندها صورت می‌گیرد که در نتیجه هدایت حرارتی نانوروق C<sub>2</sub>N نیز کاهش می‌یابد. برای بررسی ماهیت ساختار کریستالی و شعاع همسایگی اتم‌ها، از تابع توزیع شعاعی (g(r)) استفاده شد. شکل‌های ۱۴-الف الی ۱۴-ج، نمودار تابع توزیع شعاعی نانوروق C<sub>2</sub>N را برای نمونه‌های مورد بررسی در مطالعه به ترتیب در حالات بدون اعمال کرنش، با اعمال کرنش تک‌محوری ۱۸ درصدی در راستای x، و با اعمال کرنش دومیحوری ۱۰ درصدی در راستای x و y در دمای ۳۰۰ کلوین نشان می‌دهد. به‌طور کلی انتظار می‌رود با اعمال کرنش، طول پیوندها افزایش یابد. تحت اعمال کرنش‌های تک‌محوری و دومیحوری، اندازه‌گیری طول پیوندها نتایج مشابهی را در هر دو نوع کرنش نشان می‌دهد. به‌طوری که طول پیوندهای کربن-کربن و کربن-نیتروژن افزایش و طول پیوند نیتروژن-نیتروژن کاهش می‌یابد و تغییرات طول پیوندها در کرنش دومیحوری مشهودتر است.

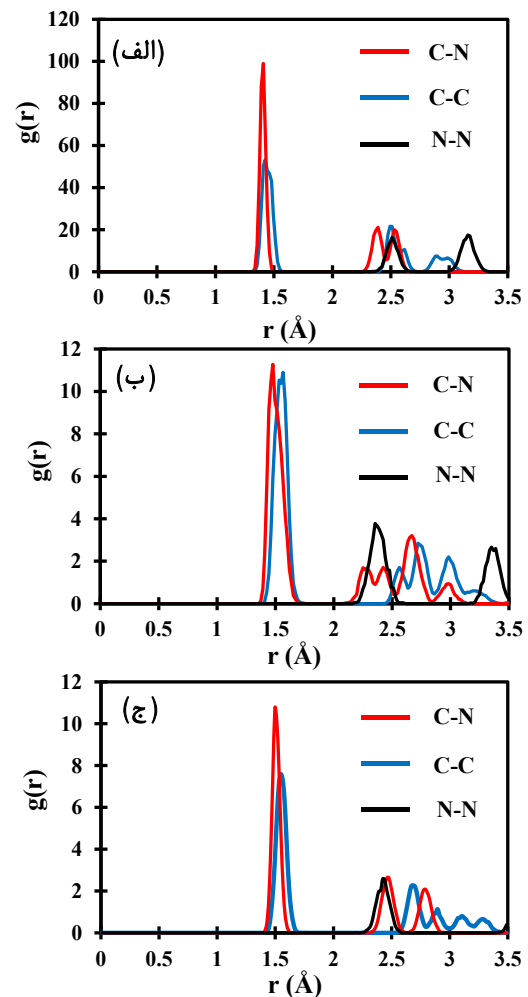


شکل ۱۲: الف) تغییرات هدایت حرارتی نانوروق دوبعدی C<sub>2</sub>N تحت اعمال کرنش تک‌محوری. ابعاد نانوروق ۱۹/۹۹×۲۰/۱۹ نانومتر و دمای سیستم ۳۰۰ کلوین است. ب) نمودار تغییرات چین و چروک ساختار بر حسب کرنش تک‌محوری.

در حقیقت با اعمال کرنش تک‌محوری تا ۱۲ درصد، کرنش باعث کاهش چین و چروک و ارتفاع می‌شود و هدایت حرارتی در حال افزایش است و در کرنش ۱۲ درصد حداکثر هدایت حرارتی سیستم به دست می‌آید. با اعمال کرنش‌های بیشتر از این مقدار، ساختار همچنان پایدار می‌ماند اما کرنش باعث افزایش طول پیوند اتم‌های ساختار و ضعیف شدن آن‌ها شده و در نتیجه هدایت حرارتی کاهش می‌یابد.

افزون بر اثر کرنش تک‌محوری بر هدایت حرارتی نانوروق C<sub>2</sub>N، تأثیر کرنش دومیحوری بر ساختاری با همان ابعاد نیز بررسی شد. بدین منظور ساختارها در دمای ۳۰۰ کلوین تحت کرنش دومیحوری در دو راستای x و y تا میزان ۱۰ درصد و به مقدار برابر قرار گرفتند. مطابق شکل ۱۳-الف، با افزایش کرنش دومیحوری تا ۴ درصد، هدایت حرارتی ساختار ابتدا افزایش یافته و سپس رو به کاهش می‌رود. مشابه حالت کرنش تک‌محوری، بررسی چین و چروک ساختار در این حالت (شکل ۱۳-ب) نشان

در این مطالعه هدایت حرارتی نانورق دوبعدی و تک‌لایه  $C_2N$  به روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غیرتعادلی و با استفاده از پتانسیل کلاسیک ترسرف مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. اثر عرض، طول، دما و کرنش‌های کششی تک‌محوری و دومحوری بر هدایت حرارتی بررسی شد. مشخص گردید که هدایت حرارتی ساختار به عرض آن وابسته نیست و مقدار تغییرات آن بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. در مقابل، با افزایش طول ساختار هدایت حرارتی ابتدا به‌طور قابل ملاحظه افزایش می‌یابد و سپس در طول‌های بزرگ به حالت حدی نزدیک می‌شود. با افزایش طول ماده از ۱۰ به ۲۰۰ نانومتر در دمای ۳۰۰ کلوین، هدایت حرارتی از  $13/64 \text{ W/m.K}$  به  $51/38 \text{ W/m.K}$  افزایش یافت و هدایت حرارتی طول بی‌نهایت  $60/24 \text{ W/m.K}$  محاسبه شد. برای مقایسه، مقدار هدایت حرارتی نانورق  $C_2N$  در پژوهش حاتملی و همکارانش [۲۴]، برابر  $70/56 \text{ W/m.K}$  و در تحقیق مرتضوی و همکارانش [۱۵]،  $64/8 \text{ W/m.K}$  گزارش شده است. همچنین، در پژوهش عرب‌ها و رجب‌پور [۵] هدایت حرارتی نانو ساختار  $C_2N$  به دو روش مختلف دینامیک مولکولی غیرتعادلی (پتانسیل ترسرف) و نیز با استفاده از پتانسیل‌های بین اتمی مبتنی بر یادگیری ماشینی به ترتیب برابر  $63/5 \pm 29 \text{ W/m.K}$  و  $85/3 \pm 47 \text{ W/m.K}$  محاسبه شده است. اویانگ و همکارانش [۱۳]، نیز هدایت حرارتی  $C_2N$  دوبعدی تک‌لایه را بر اساس محاسبات اصول اولیه در دمای اتاق  $82/22 \text{ W/m.K}$  گزارش کرده‌اند. با توجه به مطالب یاد شده، تطابق بسیار خوب و نزدیکی بین هدایت حرارتی محاسبه شده در این مطالعه در مقایسه با دیگر مطالعات با روش‌های مختلف شبیه‌سازی وجود دارد که البته به‌طور قابل توجهی کمتر از هدایت حرارتی گرافن (حدود  $3500 \text{ W/m.K}$ ) است. اثر دما بر هدایت حرارتی نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شد که هدایت حرارتی با افزایش دما کاهش می‌یابد. رفتار حرارتی ماده تحت کرنش نیز بررسی شد و نتایج جالب توجهی به‌دست آمد. به‌طوری‌که با اعمال کرنش تک-محوری تا ۱۲٪ و کرنش دومحوری تا ۴٪ هدایت حرارتی ساختار ابتدا افزایش و سپس در کرنش‌های بیشتر کاهش می‌یابد که برخلاف رفتار گزارش شده از گرافن است که در آن هدایت حرارتی به‌طور پیوسته تحت کرنش کاهش می‌یابد [۲۵، ۲۶]. با بررسی تغییرات ارتفاع و چین و چروک ساختار مشخص شد که



شکل ۱۴: نمودار تابع توزیع شعاعی نانورق دوبعدی  $C_2N$ . الف: بدون اعمال کرنش، ب: با اعمال کرنش تک‌محوری ۱۸ درصدی در راستای X، ج: با اعمال کرنش دومحوری ۱۰ درصدی در راستای X و Y.

جدول ۳، نتایج مربوط به نخستین شعاع همسایگی برای اتم‌های ساختار را نشان می‌دهد که در این شعاع‌ها، قله تیز دیده می‌شود که بیانگر کریستالی بودن ساختار است.

جدول ۳: نتایج اولین شعاع همسایگی (طول پیوندهای اتم‌ها در نانورق دوبعدی  $C_2N$  در شرایط بدون اعمال کرنش و تحت کرنش تک‌محوری ۱۸ درصدی در راستای X، و تحت کرنش دومحوری ۱۰ درصدی در راستای X و Y

نوع پیوند	بدون اعمال کرنش	تحت کرنش تک‌محوری	تحت کرنش دومحوری
C-N (Å)	۱/۴۱	۱/۴۸	۱/۵
C-C (Å)	۱/۴۳	۱/۵۷	۱/۵۵
N-N (Å)	۳/۱۶	۲/۳۵	۲/۴۲

## ۴- نتیجه‌گیری

[6] Qin Gq, Du Aj, Sun Q. Charge- and electric- field- controlled switchable carbon dioxide capture and gas separation on a C<sub>2</sub>N monolayer. *Energy Technology*. 2018;6(1):205-12.  
<https://doi.org/10.1002/ente.201700413>

[7] Deng S, Hu H, Zhuang G, Zhong X, Wang J. A strain-controlled C<sub>2</sub>N monolayer membrane for gas separation in PEMFC application. *Applied Surface Science*. 2018;441:408-14.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.042>

[8] Li X, Zhong W, Cui P, Li J, Jiang J. Design of efficient catalysts with double transition metal atoms on C<sub>2</sub>N layer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016;7(9):1750-5.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00096>

[9] Liu L, Zhang S, Zhao L, Gu Z, Duan G, Zhou B, et al. Superior compatibility of C<sub>2</sub>N with human red blood cell membranes and the underlying mechanism. *Small*. 2018;14(52):1803509.  
<https://doi.org/10.1002/smll.201803509>

[10] Wu D, Yang B, Chen H, Ruckenstein E. Nitrogenated holey graphene C<sub>2</sub>N monolayer anodes for lithium-and sodium-ion batteries with high performance. *Energy Storage Materials*. 2019;16:574-80.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.001>

[11] Bahari Y, Mortazavi B, Rajabpour A, Zhuang X, Rabczuk T. Application of two-dimensional materials as anodes for rechargeable metal-ion batteries: A comprehensive perspective from density functional theory simulations. *Energy Storage Materials*. 2021;35:203-82.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.004>

[12] Yong Y, Cui H, Zhou Q, Su X, Kuang Y, Li X. C<sub>2</sub>N monolayer as NH<sub>3</sub> and NO sensors: A DFT

اعمال کرنش، ابتدا باعث مسطح شدن ساختار تا درصد‌های کرنش یاد شده می‌شود که در نتیجه موجب افزایش هدایت حرارتی می‌شود. اعمال کرنش‌های بیشتر صرفاً منجر به افزایش طول پیوندهای ساختار و در نتیجه ضعیف‌تر شدن پیوندها شده و در نتیجه هدایت حرارتی کاهش می‌یابد.

## مراجع

[1] Adekoya D, Qian S, Gu X, Wen W, Li D, Ma J, et al. DFT-guided design and fabrication of carbon-nitride-based materials for energy storage devices: a review. *Nano-Micro Letters*. 2021;13:1-44. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00522-1>

[2] Mahmood J, Lee EK, Jung M, Shin D, Jeon I-Y, Jung S-M, et al. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nature Communications*. 2015;6(1):6486.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms7486>

[3] Sajjad M, Hussain T, Singh N, Larsson JA. Superior anchoring of sodium polysulfides to the polar C<sub>2</sub>N 2D material: a potential electrode enhancer in sodium-sulfur batteries. *Langmuir*. 2020;36(43):13104-11.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02616>

[4] Tian Z, López-Salas N, Liu C, Liu T, Antonietti M. C<sub>2</sub>N: a class of covalent frameworks with unique properties. *Advanced Science*. 2020;7(24):2001767.  
<https://doi.org/10.1002/advs.202001767>

[5] Arabha S, Rajabpour A. Thermo-mechanical properties of nitrogenated holey graphene (C<sub>2</sub>N): A comparison of machine-learning-based and classical interatomic potentials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2021;178:121589.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121589>

- [20] Han D, Wang X, Ding W, Chen Y, Zhang J, Xin G, et al. Phonon thermal conduction in a graphene-C<sub>3</sub>N heterobilayer using molecular dynamics simulations. *Nanotechnology*. 2018;30(7): 075403. doi: 10.1088/1361-6528/aaf481
- [21] Tian F, Ren Z. High thermal conductivity in boron arsenide: from prediction to reality. *Angewandte Chemie*. 2019;131(18):5882-9. <https://doi.org/10.1002/ange.201812112>
- [22] Kang JS, Li M, Wu H, Nguyen H, Hu Y. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide. *Science*. 2018;361(6402):575-8. doi: 10.1126/science.aat552
- [23] Schelling PK, Phillpot SR, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*. 2002;65(14):144306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144306>
- [24] Hatam-Lee SM, Rajabpour A, Volz S. Thermal conductivity of graphene polymorphs and compounds: From C<sub>3</sub>N to graphdiyne lattices. *Carbon*. 2020;161:816-26. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.007>
- [25] Zhan N, Chen B, Li C, Shen PK. Molecular dynamics simulations of the thermal conductivity of graphene for application in wearable devices. *Nanotechnology*. 2018;30(2):025705. doi: 10.1088/1361-6528/aae98b
- [26] Li X, Maute K, Dunn ML, Yang R. Strain effects on the thermal conductivity of nanostructures. *Physical Review B*. 2010;81(24):245318. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245318>
- study. *Applied Surface Science*. 2019;487:488-95. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.040>
- [13] Ouyang T, Xiao H, Tang C, Zhang X, Hu M, Zhong J. First-principles study of thermal transport in nitrogenated holey graphene. *Nanotechnology*. 2016;28(4):045709. doi: 10.1088/1361-6528/28/4/045709
- [14] Zhang T, Zhu L. Giant reduction of thermal conductivity in a two-dimensional nitrogenated holey C<sub>2</sub>N nanosheet. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(3):1757-61. <https://doi.org/10.1039/C6CP05637G>
- [15] Mortazavi B, Rahaman O, Rabczuk T, Pereira LFC. Thermal conductivity and mechanical properties of nitrogenated holey graphene. *Carbon*. 2016;106:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.009>
- [16] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995;117(1):1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- [17] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and simulation in materials science and engineering*. 2009;18(1): 015012. doi: 10.1088/0965-0393/18/1/015012
- [18] Kınacı A, Haskins JB, Sevik C, Çağın T. Thermal conductivity of BN-C nanostructures. *Physical Review B*. 2012;86(11):115410. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115410>
- [19] Wang X, Hong Y, Ma D, Zhang J. Molecular dynamics study of thermal transport in a nitrogenated holey graphene bilayer. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5(21):5119-27. <https://doi.org/10.1039/C7TC01536D>

# A molecular dynamics study on the thermal properties of two-dimensional C<sub>2</sub>N carbon nitride nanosheets

D. Bandi<sup>1</sup>, Y. Bahari<sup>1,\*</sup>, A. Rajabpour<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Nanotechnology Department, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

<sup>2</sup> Advanced Simulation and Computing Laboratory (ASCL), Mechanical Engineering Department, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

**Abstract:** Porous, two-dimensional and monolayer carbon nitride in the form of C<sub>2</sub>N is a new material that is recently synthesized and has drawn attentions of researchers in nanoscience due to its interesting properties. In the current study, thermal properties of this material is investigated using molecular dynamics simulations. The effect of different lengths from 10 to 200 nm and over temperatures ranging from 200 to 600 K on the thermal conductivity are explored. The results show that the thermal conductivity of the structure is strongly dependent on the length and its temperature in that it increases by increasing the length and decreasing the temperature of the structure.

Also, the thermal conductivity of the structure was investigated under both uniaxial and biaxial strains. It was interestingly observed that unlike similar 2D structures such as graphene, the thermal conductivity first increases up to strain values of 12% and 4%, respectively for uniaxial and biaxial strains which then falls to lower values than that of the strain-free counterpart. Further analysis showed that a decrease in the wrinkling of the structure occurs up to the above-mentioned strains resulting in smoothening of the structure and increment in the thermal conductivity as a result.

**Keywords:** Thermal conductivity, C<sub>2</sub>N, nanostructure, molecular dynamics, strain