

МОДЕЛЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОНОШАРОВОГО ДИСУЛЬФІДУ МОЛІБДЕНА ТА МЕТАМАТЕРІАЛІВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

О. С. Суханевич^{1,а}, А. В. Гільчук¹

¹ Навчально-науковий Фізико-технічний інститут

Анотація

Ефективне керування тепловими потоками в нанорозмірних структурах є ключовим викликом для сучасної мікро- та наноелектроніки. Особливої уваги набувають нанопористі матеріали, які завдяки зниженій теплопровідності при збереженні електричних властивостей мають значний потенціал для застосування в термоелектриці та енергетичних пристроях нового покоління. У цьому контексті актуальним є вивчення механізмів теплопереносу в наноплівках та двовимірних матеріалах з урахуванням геометричних та структурних факторів.

У роботі виконано комплексне моделювання теплопровідності наноплівок Si та моношарового MoS₂ за допомогою методів молекулярної динаміки. Досліджено вплив геометричних розмірів та пористості на ефективну теплопровідність матеріалів. Встановлено, що при зменшенні розмірів системи, а також у присутності пор, домінуючим стає фонон-межовий механізм розсіювання, що призводить до суттєвого зниження теплопереносу.

Отримані результати апроксимовано для подальшого використання у багаторівневих моделях FEM, що дозволяє інтегрувати дані молекулярної динаміки в інженерні розрахунки. Отримані залежності мають прикладне значення для оптимізації теплових характеристик у системах охолодження та розробки високоефективних термоелектричних структур.

Ключові слова: дисульфід молібдена, кремній, пористі матеріали, метаматеріали, термоелектрики, ефективна теплопровідність, молекулярна динаміка.

Вступ

Сучасні мікро- та наноелектронні пристрої під час роботи генерують значну кількість тепла, яке здебільшого розсіюється в навколишнє середовище без корисного використання. Одним із перспективних напрямів підвищення енергоефективності є впровадження термоелектричних матеріалів, здатних перетворювати частину теплової енергії на електричну завдяки ефектам Зеебека та Пельтьє. Серед класичних термоелектриків — вісмут селенід (Bi₂Se₃), телурид свинцю (PbTe), селенід кадмію (CdSe) та інші.

Втім, широке застосування цих матеріалів обмежується їх невисоким коефіцієнтом термоелектричної ефективності, оскільки оптимальні властивості потребують одночасного досягнення високої електропровідності та низької теплопровідності, що суперечить закону Відемана-Франца у звичайних кристалічних структурах.

Одним зі способів розв'язання цієї суперечності є наноструктурування матеріалів — зокрема, створення метаматеріалів із періодичними нанопорами, які здатні ефективно знижувати теплопровідність без суттєвого погіршення електропровідності. Особли-

вий інтерес викликають двовимірні системи на основі дисульфиду молібдену (MoS₂) та наноплівки кремнію (Si), які завдяки своїм анізотропним і топологічно зміненим структурам демонструють перспективні властивості для термоелектричних застосувань.

На наномасштабному рівні теплоперенос відбувається не лише дифузійно, як це передбачає класичний закон Фур'є, а й балістично або гібридно, з проявом квантових та нелокальних ефектів. У таких умовах необхідне використання неаналітичних методів моделювання, здатних точно враховувати мікроскопічну динаміку частинок. Метод молекулярної динаміки (МД) є одним із найпотужніших інструментів для такого аналізу, дозволяючи відстежити еволюцію енергії в системах із тисячами атомів [1].

У цьому контексті актуальним завданням є моделювання теплопровідності нанопористих структур MoS₂ та Si з урахуванням пористості, розмірів та температурного режиму. Отримані залежності можуть бути використані в багатомасштабному підході для побудови моделей типу FEM, які інтегрують атомістичну точність МД з ефективністю інженерного розрахунку. Це створює надійну основу для проектування термоелектричних пристроїв нового покоління з покращеною ефективністю теплопереносу.

^аdmytriienko.sashka@mail.com

1. Методи моделювання теплопровідності в мікро- та наномасштабі

У мікро- та наномасштабі теплоперенос суттєво відрізняється від класичних макроскопічних моделей. Основні фізичні механізми, такі як фонон-фононна взаємодія, фонон-межове та фонон-дефектне розсіювання, набувають критичного значення. Це зумовлює необхідність використання спеціалізованих чисельних методів моделювання, які здатні враховувати атомістичну структуру, колективні ефекти та квантову поведінку переносників тепла.

Молекулярна динаміка (МД)

Метод молекулярної динаміки (МД) є найпоширенішим інструментом для моделювання теплопровідності у наноструктурах. Він базується на чисельному розв'язанні класичних рівнянь руху Ньютона для великої кількості атомів, що взаємодіють через потенціальні функції (наприклад, Tersoff, Stillinger–Weber або ReaxFF).

Серед основних підходів МД для оцінки теплопровідності виділяють:

- **Рівноважна молекулярна динаміка (РМД):** базується на теоремі Гріна–Кубо, яка пов'язує теплопровідність із автокореляційною функцією теплового потоку:

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (1)$$

де $\mathbf{J}(t)$ — вектор теплового потоку, T — температура, V — об'єм, k_B — стала Больцмана.

- **Нерівноважна молекулярна динаміка (НМД):** передбачає створення температурного градієнта через встановлення гарячої та холодної зон, а теплопровідність визначається з макроскопічного формулювання закону Фур'є:

$$\kappa = -\frac{J}{\nabla T}, \quad (2)$$

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

Кожен із підходів має свої переваги. РМД дозволяє обчислювати теплопровідність у періодичних умовах без явного градієнта температури, однак потребує тривалих обчислень для точного усереднення. НМД є більш інтуїтивно зрозумілим, простіше реалізується для анізотропних або геометрично складних систем, проте може бути чутливим до розмірних ефектів.

Інші методи моделювання

Окрім молекулярної динаміки, для аналізу теплопереносу в наноструктурах використовуються також:

- **Рівняння теплопереносу Больцмана:** описує еволюцію фононів у просторі та часі з урахуванням розсіювання. Можна розв'язувати чи-

сельно з використанням пакетів, наприклад, ShengBTE.

- **Метод Монте-Карло для фононного транспорту:** імітує траєкторії або ансамблі фононів для розв'язання рівняння теплопереносу Больцмана, добре підходить для випадкових процесів розсіювання, дає змогу моделювати балістичне та гібридне розсіювання фононів.
- **Багатомасштабне моделювання:** включає поєднання МД із методами скінченно-елементного аналізу (FEM), де результати МД використовуються для параметризації макромоделей — наприклад, через ефективну теплопровідність, залежну від температури, пористості чи орієнтації кристалів.

Більш детально з зазначеними вище методами можна ознайомитися у публікаціях [1, 2].

Ці підходи відкривають нові можливості для прогнозування теплових властивостей перспективних матеріалів, оптимізації геометрії метаматеріалів, проектування високоефективних термоелектричних пристроїв та точного врахування граничних умов у нанотехнологіях.

2. Методика моделювання

2.1. Загальні налаштування моделювання

Моделювання теплопровідності виконувалося в пакеті LAMMPS із використанням стилю одиниць `metal`, застосовного для обраних потенціалів. Було застосовано періодичні граничні умови у площині півки (x, y) та вільні граничні умови у напрямку z . Температура в системі задається як усереднене значення швидкості атомів у локальній області. Для моделювання фізичних процесів при стабільній температурі в рамках канонічного ансамблю (NVT) на систему накладається термостат Нозе-Гувера. Термостат впливає на швидкості частинок шляхом регулювання їхньої енергії так, щоб температура системи відповідала заданій. На кожному кроці часу обчислюється температура системи, що визначається через кінетичну енергію частинок. Було визначено, що оптимальний часовий крок моделювання становить 1 фс для всіх модельованих систем.

2.2. Моделювання площинної теплопровідності MoS₂

Для дослідження теплопровідності моношарового MoS₂ були обрані такі методи: РМД — залежність від довжини листа, ширини листа та НМД — залежність від довжини листа, ширини листа, температури. Молібден(IV) сульфід (MoS₂) має шарувату гексагональну структуру. Елементарна комірка складається з одного атома молібдену, розташованого між двома шарами атомів сірки. Параметри ґратки становлять $a = b = 0.316$ нм, $c = 1.23$ нм. Початкова конфігурація системи створювалася шляхом розташування атомів у визначених частинах простору відповідно до кристалічної решітки досліджуваного моношару (рис. 1).

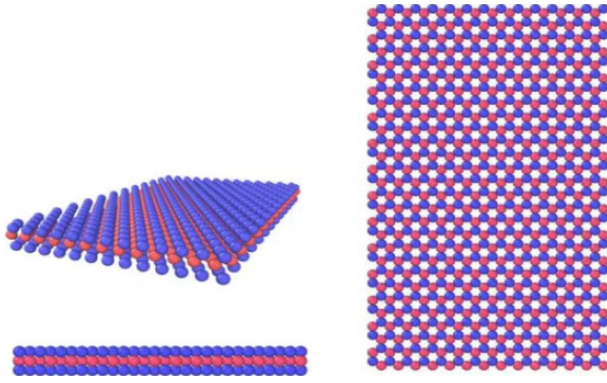


Рис. 1. Дисульфід молібдена. Візуалізація в OVITO

Відомо, що довжина вільного пробігу фононів в моношаровому MoS_2 менше 20 нм [3], тому для мінімізації розмірних ефектів оберемо геометричні розміри досліджуваних моношарів більшими за наведене значення (довжина 40 – 200 нм, ширина 30 – 70 нм).

Для опису міжатомних взаємодій був обраний потенціал Штіллінгера-Вебера, який моделює ковалентні міжатомні взаємодії в кристалічній структурі MoS_2 , використовуючи 2-тілесні та 3-тілесні члени, які імітують енергетичні профілі для взаємодій розтягування та згинання зв'язків (тобто спотворення кута зв'язку). Повна потенціальна енергія даної системи з N атомів, може бути записана як:

$$E(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}), \quad (3)$$

$$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|,$$

$$V_2(r_{ij}) = A \epsilon B_{ij} C$$

$$C = \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp \left(\frac{y}{r_{ij} - r_{\text{cut}}} \right)$$

$$V_3(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{ijk}) = \lambda D$$

$$D = \exp \left(\frac{y_1}{r_{ij} - r_1} + \frac{y_2}{r_{jk} - r_2} \right) (\cos \theta - \cos \theta_0),$$

де λ , γ_1 і γ_2 — оптимізаційні параметри.

Область моделювання вздовж напрямку z поділена на 3 області рис. 2: холодний резервуар, робоча зона, товщина якої залежить від товщини модельованого зразка та гарячий резервуар. Помаранчевою стрілкою позначений напрямок теплового потоку. Гарячим та холодним термостатом виступають термостати Ланжевена з температури T_0 та $T_0 + \Delta T$. Системи релаксують протягом 30 пс, а температурний профіль систем записується протягом 60000 часових кроків. Після чого ефективна теплопровідність обчислюється за законом Фур'є як:

$$\kappa_{eff} = \frac{|Q_{\text{cold}}| + |Q_{\text{hot}}|}{2S \Delta t \Delta T} \Delta z, \quad (4)$$

де S — площа півки, Δt — час, Q_{cold} та Q_{hot} — енергія, яку забрав холодний термостат та енергія, яку передав гарячий термостат.

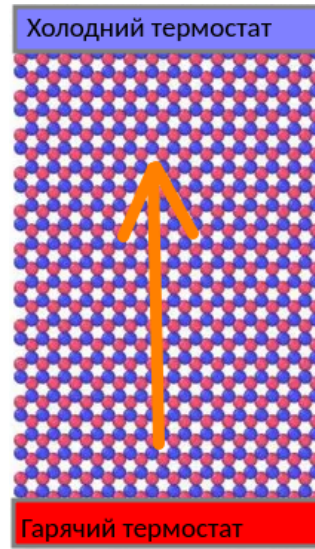


Рис. 2. Схема області моделювання

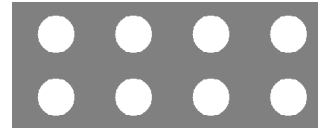


Рис. 3. Дисульфід молібдена. Візуалізація в OVITO

Методом РМД було обчислено автокореляційну функцію теплового потоку для системи. Для цього було обчислено кінетичну енергію, потенціальну енергію, стрес для кожного атома і на основі отриманих даних обраховано тепловий потік. За допомогою отриманих значень теплового потоку були визначені компоненти теплового потоку вздовж осей x , y , z . Після чого була встановлена умовна інтеграція за методом Нейвтона-Верле та обчислені кореляції теплового потоку за допомогою методу Гріна-Кубо та проінтегровані значення теплового потоку по напрямку. Обчислення проводилися за температури 300 К.

2.3. Моделювання площинної теплопровідності метадисульфиду молібдена залежно від радіуса пор

Для дослідження метадисульфиду молібдену у досліджених раніше листах MoS_2 розмірами 200×200 нм були створені регулярні круглі отвори різних радіусів (20 – 80 нм), що репрезентує різну частку пор у досліджуваному матеріалі (рис. 3).

Для дослідження теплопровідності метананопліки кремнію залежно від параметрів пор було використано метод НМД. У наноплівці товщиною 3 нм та розмірами 150×150 нм були створені регулярні круглі отвори шляхом видалення атомів в певних геометричних межах системи відповідно до радіусів (10 – 60 нм) із застосуванням потенціалу Терсоффа (більш детально з параметрами потенціалу можна ознайомитися в [1]).

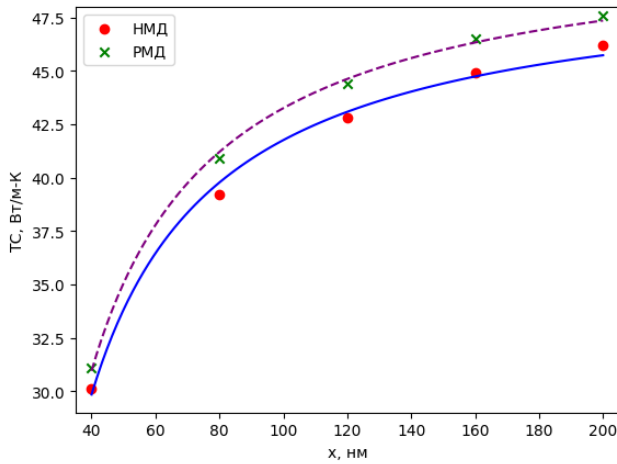


Рис. 4. Залежність ефективної теплопровідності моношарового дисульфіда молібдена від довжини листа при ширині листа 40 нм

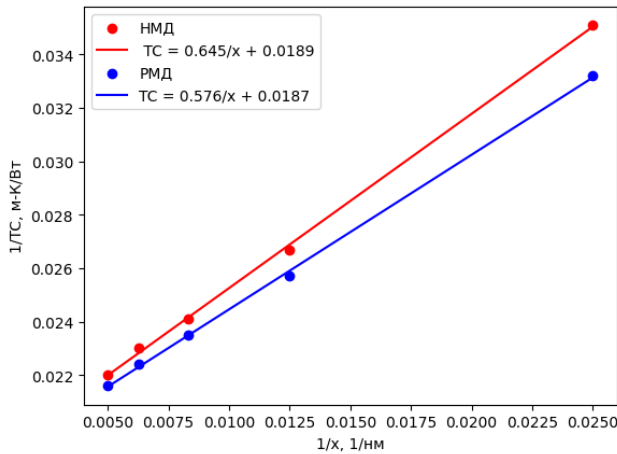


Рис. 5. Залежність оберненої теплопровідності від оберненої довжини листа MoS₂ при фіксованій ширині листа 40 нм

3. Результати та обговорення

3.1. Теплопровідність MoS₂

Моделювання теплопровідності моношарового дисульфіду молібдену (MoS₂) проводилося з використанням методів рівноважної (РМД) та нерівноважної молекулярної динаміки (НМД). Визначено, що ефективна теплопровідність κ_{eff} є функцією як розмірів моделі, так і температури.

Зі зменшенням довжини листа теплопровідність моношарового дисульфіда молібдена спадає від 47.5 Вт/м·К до 31.1 Вт/(м·К) за результатами моделювання методом НМД та від 46.2 Вт/(м·К) до 30.1 Вт/(м·К) за результатами РМД симуляції.

Відомо, що при апроксимації $\frac{1}{k}(1/x)$ лінійною залежністю (рис. 5) буде отримане значення оберненої теплопровідності «об'ємного» матеріалу при $x = 0$ (оскільки в цьому випадку $\frac{1}{x}$ прямуватиме до нескінченності). Для різних довжин листа за фіксованої ширини було отримано:

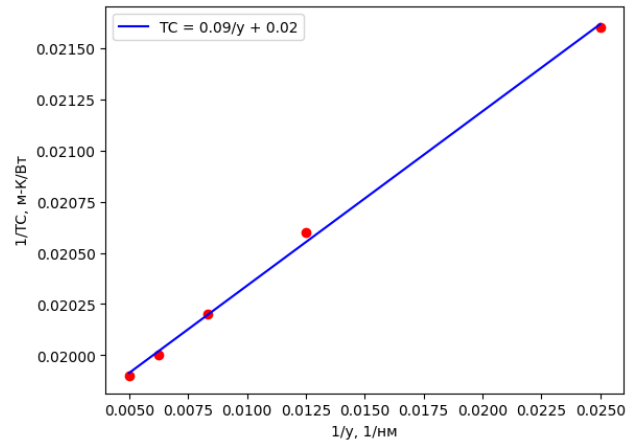


Рис. 6. Залежність оберненої теплопровідності від оберненої довжини листа MoS₂ при фіксованій ширині листа 200 нм

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{РМД}} = \frac{1}{0.0187} = 53.5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}),$$

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{НМД}} = \frac{1}{0.0189} = 52.9 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}).$$

Таким чином, розбіжність між методами складає лише 1%, натомість, при тривалості моделювання 61 хв годин для НМД, він виявився на 39.5 хв швидшим за РМД. Для подальших обчислень використовувався метод НМД як менш обчислювально затратний.

При моделюванні залежності теплопровідності від ширини листа при фіксованій довжині 200 нм було отримано (рис. 6):

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{1}{0.0195} = 51.3 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}),$$

що відповідає літературним значенням (наприклад, $\kappa = 51.4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ за даними з джерела [4]).

Для вивчення температурної залежності було проведено симуляції при температурах 250 – 450 К (рис. 7). Із підвищенням температури спостерігається зменшення ефективної теплопровідності, що зумовлено зростанням фонон-фононного розсіювання.

3.2. Теплопровідність метаматеріалів

Було змодельовано теплопровідність пористих моношарів MoS₂ із періодичними круглими нанопорами. Встановлено, що ефективна теплопровідність зменшується при збільшенні радіусу пор за гіперболічним законом (рис. 8).

Таке зменшення зумовлене підвищеним фонон-межовим розсіюванням на внутрішній поверхні пор.

Виявлено, що ефективна теплопровідність пористих моношарів MoS₂ зменшується на 66% при наявності пор із радіусом 60 нм у порівнянні з ідеальним кристалічним моношаром без пор. Аналогічна поведінка була помічена і для кремнієвих метаноноплівок (рис. 9), де зменшення теплопровідності досягало 85%.

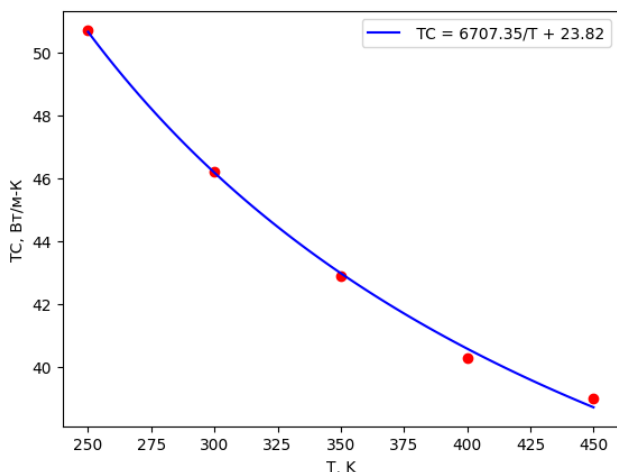


Рис. 7. Залежність теплопровідності моношарового дисульфиду молібдена від температури

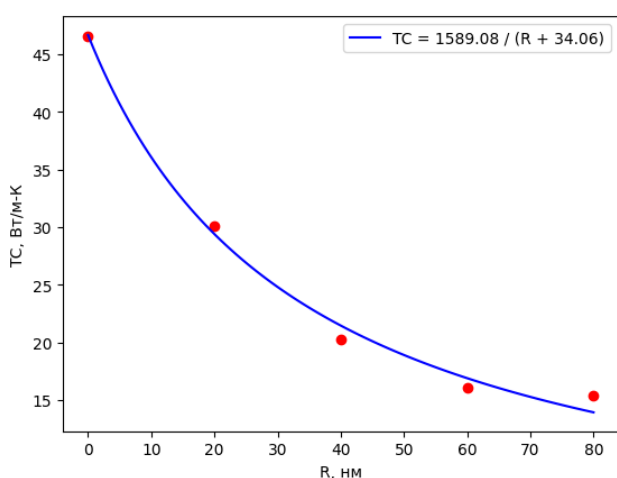


Рис. 8. Залежність теплопровідності метадисульфиду молібдена від радіуса періодичних круглих отворів в ньому

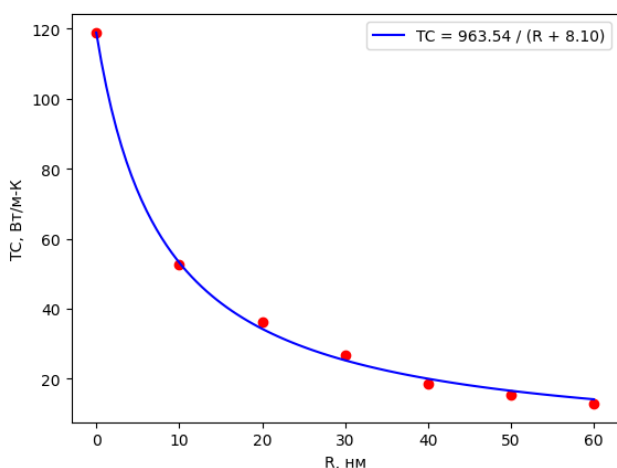


Рис. 9. Залежність теплопровідності метананоплівки кремнію від радіуса періодичних пор в ній

Таке падіння теплопровідності вказує на ключову роль геометричних особливостей у керуванні тепловими властивостями наноматеріалів і підкреслює потенціал наноструктурування в розробці термоелектричних пристроїв.

Висновки

Було проведено моделювання ефективної теплопровідності моношарового дисульфиду молібдену та метананоплівок кремнію залежно від геометричних розмірів, температури та структурних особливостей.

Було порівняно результати двох методів молекулярної динаміки: нерівноважна молекулярна динаміка виявилася менш обчислювально затратною. Тривалість моделювання методом НМД становила 61 хв, а методом РМД — 100.5 хв для зразка 40 × 40 нм, а відмінність між отриманими значеннями ефективної теплопровідності становить 1 %. Ефективна площинна теплопровідність моношару MoS₂ залежить від розмірів системи: зі зменшенням довжини листа значення спадає на 33%. Температурна залежність продемонструвала спад теплопровідності на чверть зі збільшенням температури від 250 К до 450 К.

Встановлено, що площинна теплопровідність матеріалів із регулярними порами спадає за гіперболічним законом — на 66 % для MoS₂ та на 85 % для Si при наявності пор радіуса 60 нм.

Перелік використаних джерел

1. *Sukhaneych O., Gilchuk A., Sukhaneych R.* Exploring Nanoscale Heat Transfer: Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of Effective Thermal Conductivity in Silicon Nanofilms. — 2024. — DOI: [10.1109/ELNANO63394.2024.10756939](https://doi.org/10.1109/ELNANO63394.2024.10756939). — URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/10756939/>.
2. *Суханевич О., Гільчук А., Суханевич Р.* Моделювання теплопровідності тонких плівок германію методами нерівноважної молекулярної динаміки. — 2024. — URL: <http://conf.ipt.kpi.ua/2022/06/13/>.
3. *Cai Y., et al.* Lattice vibrational modes and phonon thermal conductivity of monolayer MoS₂. — 2014. — DOI: [10.1103/physrevb.89.035438](https://doi.org/10.1103/physrevb.89.035438). — URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.035438>.
4. Thermal conductivity of MoS₂ monolayers from molecular dynamics simulations / A. Krishnamoorthy, P. Rajak, A. Mishra, S. Tiwari, A. Nakano, P. Vashishta, R. K. Kalia // AIP Advances. — 2019. — Mar. — Vol. 9, no. 3. — P. 035120. — DOI: [10.1063/1.5085336](https://doi.org/10.1063/1.5085336). — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5085336>.