NGHIÊN CỨU CẦU TRÚC VÀ CÁC TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA VẬT LIỆU SILICENE 2 CHIỀU KHI BỊ LÀM LẠNH NHANH BẰNG MÔ PHỎNG ĐÔNG LƯC HOC PHÂN TỬ

Võ Văn Ón⁽¹⁾, Nguyễn Thanh Hùng⁽¹⁾, Đặng Thị Khánh Huyền⁽¹⁾, Lê Thị Phương Trinh⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một Ngày nhận bài 11/05/2020; Ngày gửi phản biện 20/05/2010; Chấp nhận đăng 25/07/2020 Liên hệ email: onvv@tdmu.edu.vn

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2020.04.052

Tóm tắt

Bài báo này trình bày những kết quả nghiên cứu sự làm lạnh silicene hai chiều bằng mô phỏng MD với mẫu gồm 6400 nguyên tử. Silicene sau khi nóng chảy đến 3500K được cho làm lạnh với tốc độ 10^{13} K/s về nhiệt độ 300K. Khảo sát sự phụ thuộc của năng lượng vào nhiệt độ cho thấy có sự nhảy bước của năng lượng toàn phần trung bình của silicene nóng chảy ở nhiệt độ T=1772K. Các khảo sát về hàm phân bố xuyên tâm g(r), phân bố số phối vị, phân bố vòng, phân bố góc liên kết đều cho thấy nhiệt độ chuyển pha lỏng – rắn của silicene vào khoảng 1772K. Khi nguội đến 300K, silicene ở dạng tinh thể, tuy nhiên vẫn tồn tại các sai hỏng mạng với tỷ lệ lớn, nó chiếm gần 37.5%.

Từ khóa: silicene; mô phỏng; động lực học phân tử

Abstract

STUDYING THE STRUCTURE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 2-DIMENSIONAL SILICENE MATERIALS WHEN COOLED QUICKLY BY SIMULATING MOLECULAR DYNAMICS

This paper presents the results of two-dimensional silicene cooling studies by MD simulation with a sample of 6400 atoms. Silicene after melting to 3500K, it is cooled at a rate of 10^{13} K/s to a temperature of 300K. Investigation of the dependence of energy on temperature shows a jump in the average total energy of molten silicene at the temperature T = 1772K. Investigations on the radial distribution function g(r), coordinate number distribution, ring distribution, and angular distribution all show that the freezing temperature of silicene is about 1772K. When cooled to 300K, silicene is in crystalline form, but the ratio of the defects is quite high and about 37.5%.

1. Mở đầu

Sau khám phá ra graphene, một dạng thù hình mới 2 chiều của các bon (C) và được trao giải thưởng Nobel vào năm 2010 của hai nhà vật lý người Nga là Andrei

Geim và Konstantin Sergeevich Novoselov, các nhà khoa hoc bắt đầu nghiên cứu các dạng vật liệu hai chiều tương tự như: Si 2D, Ge 2D,... vì khả năng cho các ứng dụng mới rất hấp dẫn của chúng. Trong khi vật liệu Silicon ba chiều được biết từ lâu trong vật lý với những ứng dung quan trong trong kỹ thuật điện tử nhưng loại vật liệu silicon hai chiều thì chưa được nghiên cứu nhiều. Sự tồn tại của silicon 2 chiều đã được tiên đoán lý thuyết vào năm 1994 (Takeda K and Shiraishi , 1994), và được nghiên cứu lại sau đó và được đặt tên là silicene vào năm 2007 bởi Guzman-Verri và cộng sự (2007). Tương tư như graphene, silicene cũng có nhiều ứng dung tiềm năng, chẳng han, ứng dung trong các thiết bị quang điện và quang điện tử (Ming Hu, Xiaoliang Zhang, và Dimos Poulikakos, 2013), chế tạo pin năng lượng Mặt trời (Bing Huang, Xiang và Su-Huai Wei, 2013) và lưu trữ hydro (Deepthi Jose và Ayan Datta, 2011). Một lợi thế của vật liêu silicene so với các vật liêu 2D khác là nó dễ dàng kết hợp với các vật liêu nano dựa trên silicon. Bocchetti và công sư (2014) mô phỏng quá trình nóng chảy của silicene bằng phương pháp Monte Carlo với phiên bản gốc và phiên bản cải tiến của bộ tham số thế Tersoff (được gọi là ARK) cho nguyên tử silicon. Kết quả cho thấy nhiệt độ chuyển pha là 3600K và 1750K tương ứng. Sử dung trường lực phản kháng (Reactive force field), Berdiyorov và công sư (2014) đã mô phỏng tác đông của khuyết tât đối với sư ổn định nhiệt của silicene bằng mô phỏng MD và thấy rằng silicene nguyên chất ổn định đến 1500K. Tjun Kit Min và cộng sự (2018) cũng đã nghiên cứu quá trình nóng chảy của silicene bằng mô phỏng MD và thu được nhiệt độ chuyển pha với thế Stillinger-Weber được tối ưu hóa là 1500K. Võ Văn Hoàng và cộng sự cũng có một số nghiên cứu về vật liệu silicene hai chiều và thu được nhiệt độ chuyển pha từ nóng chảy thành silicen rắn vào khoảng 1775K (2014); của silicene vô định hình (a- silicene) vào khoảng 1350K (2016), vào khoảng 1950K cho nhiệt đô chuyển tiếp kết tinh và vào khoảng 1350K cho nhiệt độ chuyển thủy tinh với tetra - silicene (2019), vào khoảng 1620K cho P- silicene (2020). Môt câu hỏi được đặt ra là tốc đô gia nhiệt ảnh hưởng đến nhiệt đô chuyển từ trạng thái rắn sang lỏng trong silicene như thế nào? Công trình này trình bày kết quả mô phỏng MD của quá trình nung chảy silicene với tốc đô 10¹³K/s. Bài báo được cấu trúc như sau: trong phần 2, chúng tôi trình bày các bước cơ bản để mô phỏng và kết quả; trong phần 3, chúng tôi trình bày kết luận.

2. Các tính toán và kết quả mô phỏng

Mô hình mô phỏng được thiết kế như sau: mô hình gồm có 6400 nguyên tử Si, mô hình được làm lạnh theo chế độ NPT, biên tuần hoàn, thế sử được dụng là thế Stillinger-Weber (SW), nó chứa các số hạng 2 hạt và số hạng 3 hạt với 1 tham số không thứ nguyên λ kiểm soát cường độ tương đối giữa chúng như sau [13]:

$$U = \sum_{i} \sum_{j>i} U_2(r_{ij}) + \lambda \sum_{i} \sum_{j\neq i} \sum_{k>i} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$$
(1)

Số hạng 2 hạt gồm một lực đẩy ở khoảng cách rất ngắn, và một lực hút ở khoảng cách ngắn:

$$U_2(r) = A\varepsilon \left[B(\frac{\sigma}{r})^p - (\frac{\sigma}{r})^q\right] \exp(\frac{\sigma}{r - a\sigma})$$
(2)

Số hạng thứ hai là tổng của tất cả các bộ ba của tương tác 3 vật dạng:

$$U_{3}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \varepsilon [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0}]^{2} \exp(\frac{\gamma \sigma}{r_{ij} - a\sigma}) \exp(\frac{\gamma \sigma}{r_{ik} - a\sigma})$$
(3)

Đầu tiên, mô hình sau khi đã nung chảy đến nhiệt độ 3500K được hồi phục (relax) trong 5.10⁴ bước mô phỏng, kết quả cho thấy xây dựng mô hình như vậy là ổn định vì thể tích và nhiệt độ ổn định. Sau đó, chất lỏng Si được làm lạnh từ 3500K xuống 300K với tốc độ 10¹³K/s gồm 320 nghìn bước mô phỏng, làm lạnh theo chế độ NPT. Đây là tốc độ làm lạnh tương đối nhanh và chúng ta hi vọng sẽ còn thu được Si dạng tinh thể. Chúng tôi dùng phần mềm LAMMPS để chạy mô phỏng MD, phần mềm ISAACS để tính phân bố vòng và phân bố góc, phần mềm VMD cho hình ảnh cấu hình nguyên tử.

2.1 Khảo sát tương quan giữa năng lượng toàn phần trung bình trên một nguyên tử và nhiệt độ

Trong phần 2.1 này, nhiệt độ chuyển pha lỏng – rắn của silicene được tìm thấy qua hình 1 về sự phụ thuộc của động năng toàn phần trên một nguyên tử của mô hình theo nhiệt độ của mô hình.



Hình 1. Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa năng lượng toàn phần trung bình và nhiệt độ của Si trong quá trình làm lạnh

Từ hình 1, có thể thấy ở nhiệt độ 2264K đường biểu diển đi lệch khỏi tiếp tuyến, tại nhiệt độ thấp hơn 1279K đường biểu diển cũng lệch khỏi tiếp tuyến, nhiệt độ chuyển pha là trung bình của hai nhiệt độ này, tức là nhiệt độ 1772K. Nhiệt độ chuyển pha này cũng khác ít với nhiệt độ chuyển pha silicene khi làm lạnh với tốc độ 10¹⁰K/s của nhóm nghiên cứu của Võ Văn Hoàng và cộng sự là 1775K (Van Hoang Vo and Huynh Thi Cam Mi, 2014).

2.2 Khảo sát hàm phân bố xuyên tâm g(r)

Đồ thị ở hình 2, biểu diễn hàm phân bố xuyên tâm ở các nhiệt độ khác nhau trong quá trình làm lạnh silicene.



Hình 2. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hàm phân bố xuyên tâm

Từ đồ thị ta thấy, ở khoảng nhiệt độ từ 3500K đến dưới 1780K đã xuất hiện thêm một đỉnh phân bố nguyên tử nữa. Ở nhiệt độ 1770K (gần nhiệt độ chuyển pha), có sự xuất hiện nhiều đỉnh trong hàm g(r) chứng tỏ xuất hiện quá trình hình thành tinh thể. Kết quả này củng cố kết quả trên cho thấy nhiệt độ chuyển pha vào khoảng 1772K. Từ nhiệt độ chuyển pha trở về sau, các đỉnh hình thành nhiều và rõ rệt hơn. Ở nhiệt độ 300K, đồ thị có những đỉnh nhọn rời rạc, chứng tỏ silicene tinh thể đã hình thành trong mô hình.

2.3 Khảo sát hàm phân bố phối vị

Các đồ thị ở hình 3 biểu diễn phân bố phối vị ở các nhiệt độ khác nhau 3500K; 1770K và 300K.

 Tại T=3500K, không
 0.5

 có sự xuất hiện của các giá trị
 0.4

 phối vị lớn hơn 8. Các giá trị
 0.4

 phối vị 2, 3, 4, 5, 6, 7 có sự
 0.3

 vị 3, 4 chiếm tỉ lệ lần lượt là
 0.3

 38.92% và 46.69%. Bên cạnh
 0.2

 chiếm tỉ lệ nhỏ lần lượt là
 0.2

 1.55%, 11.91% và 0.812%. Ở
 0.1

đó, phối vị 2, 5, 6 lần lượt chiếm tỉ lệ nhỏ lần lượt là 1.55%, 11.91% và 0.812%. Ở nhiệt độ gần với nhiệt độ chuyển pha, T= 1770K, phối vị 4 có xu hướng giảm với 31.57%, ngược lại số phối vị 3 lại tiếp tục tăng, đạt tỉ lệ 65.01%. Ở 300K, phối vị 4 giảm xuống tỉ lệ 4.87% phối vị 3 tăng liên tục, đạt tỉ lệ 94%, phối vị 2 có giá trị nhỏ, vào khoảng 1.14%. Các phối vi còn lai biến mất.



Hình 3. Phân bố phối vị ở các nhiệt độ 3500K; 1770K và 300K

2.4 Khảo sát sự phân bố vòng

Các đồ thị ở hình 4 biểu diễn phân bố vòng ở các nhiệt độ khác nhau 3500K; 1770K và 300K.

Ở nhiệt độ 3500K, vòng 3 chiếm đa số, với tỉ lệ 39.04%. Các vòng 4, 5, 6 chiếm tỷ lệ 24.09%, 23.05%, 10.27% tương ứng. Các vòng 7, 8, 9, 12 chiếm các tỷ lệ rất nhỏ, không đáng kể. Tại nhiệt độ T= 1770K, vòng 3 có xu hướng giảm dần và đạt 8.86%, vòng 6 tăng nhanh và đạt đến 26.89% tại nhiệt độ chuyển pha. Tại T= 300K các vòng 3, 4, 5 tiếp tục giảm mạnh, vòng 6 tăng vọt và chiếm ưu thế, đạt tỉ lệ 62.50%.





Đồ thị hình 5 biểu diễn phân bố vòng trung bình theo nhiệt độ.

Các giá trị của vòng trung bình dao động ở khoảng từ 4.15 trước chuyển pha. Ngay nhiệt độ chuyển pha, vòng trung bình sự thay đổi nhảy vọt. Sau chuyển pha, vòng trung bình không thay đổi nhiều, có giá trị nằm trong khoảng 5.41. Giá trị vòng trung bình có xu hướng tăng khi giảm nhiệt độ từ 3500K đến 300K. Vòng trung bình đạt giá trị 6 khi ở nhiệt độ gần 300K.



Hình 5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của phân bố vòng trung bình

2.6 Khảo sát phân bố góc liên kết

Các đồ thị ở hình 6 biểu diễn phân bố góc liên kết ở các nhiệt độ khác nhau 3500K; 1770K và 300K.

Ở 3500K, góc liên kết Si - Si - Si phân bố chủ yếu trong khoảng 53°-168°. Đường biểu diễn có sự biến động liên tục. Tỉ lệ của giá trị góc Si-Si-Si tăng giảm liên tục, nó tập trung nhiều nhất tại giá trị 108.5°, chiếm 1.10%, tuy nhiên đỉnh chưa hình thành rõ. Từ giá trị góc 121°, các góc có xu hướng giảm đều khi nhiệt độ giảm, đỉnh của đường biểu diễn càng hiện rõ. Ở nhiệt độ lân cận với nhiệt độ chuyển pha 1770K, đỉnh của đường biểu diễn hình thành nhọn hơn, đạt cực đại tại 116,52° với tỉ lệ 1,68%. Ở nhiệt độ 300K giá trị góc liên kết phân bố thu hẹp lại trong khoảng 51.47 đến 179.63, đạt tỉ lệ cao nhất là góc liên kết có giá trị 119.46°, nó chiếm 3.87 %. Như vậy, đỉnh của đường biểu diễn có sự thay đổi độ lớn và tỉ lệ, nó có xu hướng dịch chuyển về bên phải khi giảm nhiệt độ.



Hình 6. Đồ thị phân bố góc ở các nhiệt độ 3500K; 1770K và 300K

2.7. Khảo sát hàm phân bố khoảng cách giữa các nguyên tử

Các đồ thị ở hình 7 biểu diễn phân bố khoảng cách ở các nhiệt độ khác nhau 3500K; 1770K và 300K.



Hình 7. Đồ thị phân bố khoảng cách ở 3500K; 1770K và 300K

Sự thay đổi khoảng cách ở các nhiệt độ trước chuyển pha từ 3500K đến 1770K không rõ rệt. Ở nhiệt độ 300K phân bố khoảng cách giữa các nguyên tử có sự thay đổi trong khoảng từ 0.1-0.2(Å).

2.8 Phân bố góc trung bình

Đồ thị ở hình 8 biểu diễn sự phụ thuộc của phân bố góc trung bình theo nhiệt độ, cho chúng ta một cái nhìn toàn cảnh về sự thay đổi của góc liên kết trung bình theo nhiệt độ.



Hình 8. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của phân bố góc trung bình.

Các giá trị của góc trung bình dao động ở khoảng 110.67 trước chuyển pha. Sau chuyển pha, giá trị này ở khoảng 117.25. Khi giảm nhiệt độ từ 3500K xuống còn 300K, góc trung bình có xu hướng tăng không liên tục.

2.9 Cấu hình silicene trực quan

Hình ảnh trực quan cấu hình silicene ở nhiệt độ 300K như hình 9 dưới đây. Có thể thấy rằng với tốc độ làm lạnh 10¹³K/s, silicene tạo thành tinh thể hai chiều với phần lớn là vòng 6, chiếm tỉ lệ 62,5%, các sai hỏng mạng như tạo các vòng 7, 8, vòng 5, cũng chiếm một tỉ lệ khá cao. Các sai hỏng kiểu nhập vòng nhau cũng có xuất hiện như: nhập 2 vòng, 3 vòng. Các sai hỏng này sẽ làm cho độ dẫn điện và nhiệt của silicene tăng đáng kể. Kết quả này khác biệt đáng kể với kết quả thu được bởi nhóm của Võ Văn Hoàng (2014), cũng làm lạnh silicene từ 3500K xuống 300K nhưng tỷ lệ sai hỏng mạng dưới 3%. Điều này là do tốc độ làm lạnh trong công trình nghiên cứu của nhóm Võ Văn Hoàng (2014) là 2.10¹⁰K/s thấp hơn nhiều so với công trình này của chúng tôi là 10¹³K/s.



Hình 9. Các sai hỏng mạng dạng dòng 5, 7, 8, và nhập vòng xuất hiện ở cấu hình 300K

3. Kết luận

Bài báo trình bài các kết quả của nghiên cứu sự làm lạnh chất lỏng silicene ở tốc độ làm lạnh nhanh 10^{13} K/s. Kết quả mô phỏng cho thấy nhiệt độ chuyển pha từ lỏng sang tinh thể khoảng 1772 K. Các khào sát về phân bố vòng, phân bố phối vị, phân bố góc, phân bố khoảng cách cũng cho thấy có sự chuyển pha ở nhiệt độ này. Khi nhiệt độ giảm dần, silicene dần hình thành cấu trúc tinh thể với phần lớn các nguyên tử Si phân bố trong mạng tinh thể. Tinh thể có cấu trúc gần đối xứng, có sai hỏng mạng với một tỷ lệ lớn, khoảng 37.5%. Các sai hỏng này sẽ làm cho độ dẫn điện và dẫn nhiệt của silicene tăng đáng kể so với silicene hoàn hảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Takeda K and Shiraishi K. (1994). Phys. Rev.B, 50, 14916.
- [2] Guzman-Verri G G and Lew Yan Voon L C. (2007). Phys. Rev. B 76, 075131.
- [3] Ming Hu, Xiaoliang Zhang, and Dimos Poulikakos 92013). Phys. Rev. B 87,195417.
- [4] Bing Huang, H. J. Xiang, and Su-Huai Wei (2013). Phys. Rev. Lett. 111, 145502.
- [5] Deepthi Jose and Ayan Datta (2011). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 7304–7311.
- [6] V. Bocchetti, H. T. Diep, H. Enriquez, H. Oughaddou, and A. Kara (2014). Journal of Physics: Conference Series491, 012008.
- [7] G. R. Berdiyorov and F. M. Peeters (2014). RSC Adv.4, 1133-1137.
- [8] Min, T. K., Yoon, T. L., & Lim, T. L. (2018). Materials Research Express 5(6), 065054.
- [9] Van Hoang Vo, and Huynh Thi Cam Mi (2014). *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, 495303.
- [10] Van Hoang Vo, and Nguyen Truong Long (2016). *Journal of Physics: Condensed Matter* 28, 195401.
- [11] Van HoangVo, Nguyen Hoang Giang, and To Quy Dong (2019). *Computational Materials Science* **158**, 406-413.
- [12] Hoang Vo Van, Nguyen Hoang Giang and To Quy Dong (2020). Philosophical Magazine, 1-20.
- [13] Stillinger F. H. and Weber T. A. (2020). Phys. Rev.B 31, 5262.