ỨNG DỤNG KỸ THUẬT MÔ PHỎNG CẤU TRÚC VẬT LIỆU NANO TRÊN HPC, NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT KHI CHO KALI PHA TẠP SILICENE 1D

Nguyễn Thanh Tùng⁽¹⁾, Cao Thanh Xuân⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Thủ Dầu Một Ngày nhận bài 15/12/2023; Ngày gửi phản biện 20/12/2023; Chấp nhận đăng 4/02/2024 Liên hệ email: xuanct@tdmu.edu.vn

https://doi.org/10.37550/tdmu.VJS/2024.01.506

Tóm tắt

Trong đề tài này, chúng tôi tiến hành khảo sát các tính chất về cấu trúc, điện tử để tìm giá trị tối ưu khi cho pha tạp nguyên tử K với chất nền SiNRs bằng hình thức hấp phụ trên bề mặt chất nguyên sơ. Các vị trí đặc biệt được xem xét là top, valley, bridge và hollow để đặt nguyên tử K với độ dài liên kết Si-Si từ 2,5 Å đến 3,0 Å và cho thấy vị trí hollow ứng với độ dài liên kết là 2,29 Å đạt tối ưu với mức năng lượng -1,66 eV thấp nhất, momen từ có giá trị 0,39µB và có cấu trúc bền nhất so với các vị trí khác. Sản phẩm hợp chất thu được sau pha tạp có độ rộng vùng cấm rất đa dạng, phù hợp với việc chế tạo các linh kiện điện tử thế hệ mới, hay các thiết bị spin.

Từ khoá: K hấp phụ hoá học, Kali hấp phụ Silicene, Kali pha tạp SiRNs

Abstract

APPLYING NANOMATERIAL STRUCTURE SIMULATION TECHNIQUES TO HPC, STUDY THE PROPERTIES WHEN POTASSIUM IS DOPED WITH 1D SILICENE

In this project, we looked into the electronic and structural properties to find the best value for adding K atoms to a SiNR substrate by adsorption on the surface of a clean material. Special positions considered are peak, valley, bridge, and hollow to place K atoms with Si-Si bond lengths from 2.5 Å to 3.0 Å and choose the hollow position corresponding to the long bond. As a result, 2.29 Å reaches the optimum with the lowest energy of 1.66 eV; the magnetic moment has a value of 0.39 μ B and has the most stable structure compared to other positions. Compound products produced after doping have a very diverse range of prohibitions, suitable for creating new-generation electronic systems or spin devices.

1. Đặt vấn đề

Silicene được các nhà khoa học quan tâm nhiều như một vật liệu hai chiều với các đặc tính điện tử rất hấp dẫn cho một loạt các ứng dụng. Nó là một vật liệu đặc biệt đầy hứa hen cho ngành điện tử trong công nghệ nano dựa trên silic. Trong thập kỷ qua, sự tồn tại và ổn định của silicene là chủ đề của nhiều cuộc tranh luận. Các nghiên cứu lý thuyết đầu tiên dự đoán nó cấu trúc tổ ong có nếp gấp với các đặc tính điện tử giống như của graphene. Mặc dù những nghiên cứu này chỉ dành cho silicene tồn tại ở dạng tự do. Việc chế tạo thực nghiệm về silicene cho đến nay mới chỉ đạt được thông qua sự phát triển biểu mô trên bề mặt tinh thể. Năm 2010, các nhà nghiên cứu đã trình bày bằng chứng thực nghiệm đầu tiên về sự hình thành silicene trên Ag (110) và Ag (111), tạo ra silicene theo cách tương tự như graphene. Dẫn đến sự phát triển gần đây của silicene trên các chất nền Ir (111), ZrB₂ (0001) và Au (110). Tuy nhiên, các đặc tính điện tử của silicene phát triển theo chiều dọc trên bề mặt kim loại bị ảnh hưởng bởi tương tác kim loại-silicene mạnh. Điều này đã thúc đẩy các nghiên cứu thực nghiệm về sự phát triển của silicene nhiều lớp, mặc dù bản chất của cấu trúc "silicene" của nó vẫn còn nhiều nghi vấn. Bước đầu tiên hướng tới điều này đã được báo cáo gần đây thông qua việc tẩy da chết hóa học từ chất khử canxi (CaSi₂) (Hamid Oughaddou, 2015). Vào năm 2013, các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra sự tái cấu trúc hình quả tạ trong silicene từ đó giải thích cơ chế hình thành của silicene phân lớp (Özçelik, Ongun; Ciraci, 2013) và silicene trên Ag (Cahangirov, Seymur; 2014). Việc thử nghiệm một bóng bán dẫn hiệu ứng trường silicene (Cahangirov, Seymur; Özçelik, Veli Ongun; Xian, Lede; Avila, Jose; Cho Suyeon; Asensio María; Ciraci Salim; Rubio Angel, 2014) đã mở đầu cho lĩnh vực nghiên cứu khoa học cơ bản và các ứng dụng điện tử (Tao, 2015; Peplow, 2015; Iyengar, 2015). Cấu trúc 2D của silicene và graphene cũng khá giống nhau, nhưng cả hai đều có những điểm khác biêt quan trong (Davenport Matt, February, 2015). Trong khi cả hai đều tạo thành cấu trúc lục giác, graphene hoàn toàn phẳng còn silicene tạo thành hình lục giác vênh. Chính cấu trúc này tạo cho silicene một khoảng cách 6 vùng cấm điều chỉnh được bằng cách áp dụng một điện trường bên ngoài. Một điểm khác biệt nữa là vì các liên kết cộng hóa trị của silic không có liên kết pi nên silicene không tụ lại thành một dạng giống như graphit. Sự hình thành cấu trúc vênh trong silicene không giống như cấu trúc phẳng của graphene được cho là do sự ghép nối giữa các trạng thái điện tử được điền đầy và rỗng gần nhau. Người ta tin rằng chất nền mà silicene được tao ra có ảnh hưởng đáng kể đến các đặc tính điện tử của nó (Garcia, 2011). Không giống như các nguyên tử carbon trong graphene, các nguyên tử silic có sự lai hóa sp³ so với sp² trong silicene, điều này làm cho nó hoạt động hóa học cao trên bề mặt và dễ dàng cho phép điều chỉnh các trạng thái điện tử của nó bằng chức năng hóa học (Jose, 2014). Năm 2015, Deji Akinwande, lãnh đạo các nhà nghiên cứu tại Đại học Texas, Austin kết hợp với nhóm của Alessandro Molle tại CNR, Ý, và hợp tác với Phòng thí nghiêm Nghiên cứu Quân đôi Hoa Kỳ đã phát triển một phương pháp để ổn định silicene trong không khí và báo cáo về một thiết bị Transistor hiệu ứng trường từ silicene. Transistor bán dẫn hoạt động phải có băng thông và hoạt động hiệu quả hơn nếu nó sở hữu tính linh động cao của các điện tử. Một vùng cấm là vùng giữa vùng hóa trị và vùng dẫn trong vật liệu không tồn tại electron. Mặc dù graphene có tính linh động cao của các điện tử, nhưng quá trình hình thành một dải trong vật liệu làm giảm nhiều điện thế khác của nó (Du Yi, 2014).

Để tạo ra sự pha tạp loại n trong silicene cần một chất pha tạp kim loại kiềm. Thay đổi số lượng điều chỉnh khoảng cách vùng cấm. Pha tạp cực đại làm tăng độ rộng vùng cấm 0,5eV. Silicene pha tạp kim loại kiềm chỉ có thể tạo ra chất bán dẫn loại n; thiết bi điện tử ngày nay yêu cầu một điểm nối loại n và loại p bổ sung. Cần có pha tạp trung tính (loại i) để sản xuất các thiết bị như điốt phát quang (đèn LED). Đèn LED sử dụng đường giao nhau p-i-n để tao ra ánh sáng. Một chất pha tap riêng biệt phải được đưa vào để tạo ra silicene pha tạp loại p. Silicene pha tạp Iridium (Ir) cho phép tạo ra silicene loại p. Thông qua pha tạp bạch kim (Pt), có thể có silicene loại i. Với sự kết hợp của cấu trúc pha tạp loại n, loại p và loại i, silicene có thể được ứng dụng trong lĩnh vực điện tử. So với graphene, silicene có một số ưu điểm nổi bật: thứ nhất là liên kết spin-quỹ đạo manh hơn nhiều, có thể dẫn đến việc nhân ra hiệu ứng Hall spin lượng tử ở nhiệt độ có thể tiếp cận được bằng thực nghiệm, thứ hai là khả năng điều chỉnh độ rộng vùng cấm tốt hơn, điều này cần thiết cho bóng bán dẫn hiệu ứng trường hiệu quả (FET) hoạt động ở nhiệt độ phòng và cuối cùng là phân cực dễ dàng và phù hợp hơn cho lĩnh vực nghiên cứu điên tử (Quhe Ru-Ge, 2015). Ngoài khả năng tương thích với các kỹ thuật bán dẫn hiện có, silicene có lợi thể là các cạnh của nó không tác dụng với oxy (Ni, 2014). Vào năm 2012, một số nhóm đã báo cáo độc lập về các pha có thứ tự trên bề mặt Ag (111) (Padova, 2008; Vogt, 2012; Lin, 2012).

Kết quả từ phép đo quang phổ đường hầm quét (Feng, 2012) và quang phổ phân giải theo góc (ARPES) cho thấy silicene sẽ có các tính chất điện tử tương tự như graphene, cu thể là sư phân tán điện tử giống như của Fermion Dirac tương đối tính tai các điểm K của vùng Brillouin, nhưng cách giải thích sau đó đã bị tranh cãi và được cho là phát sinh do dải nền (Chen, 2012; Guo, 2013; Wang Yun-Peng, 2013; Arafune, 2013; Lin, 2013; Gori, 2013; Xu Xun, 2014). Một kỹ thuật mở rộng dải đã được sử dụng để giải thích kết quả ARPES, tiết lộ nguồn gốc của sự phân tán tuyến tính quan sát được (Mahatha, 2014). Silicene là quy mô cuối cùng của một tấm nguyên tử silic trong một mang lưới tổ ong bi vênh, đai diên cho một lớp đơn nguyên tố của vật liêu hai chiều (2D) tương tự như graphene nhưng có tiềm năng duy nhất cho một loạt các tính chất điện tử kỳ lạ. Tuy nhiên, việc thiếu các nghiên cứu thử nghiệm phần lớn là do sự tác động lẫn nhau giữa sự xuống cấp của vật liệu và các vấn đề về tính di động của quá trình. Đánh giá này nêu bật tiến trình thử nghiệm hiện đại và các cơ hội trong tương lai trong việc tổng hợp, xác định đặc tính, ổn định, xử lý và các ví dụ về thiết bị thí nghiệm của silicene đơn lớp và các dẫn xuất của nó. Các đặc tính tĩnh điện của bóng bán dẫn hiệu ứng trường silicene loại bỏ Ag thể hiện sư vận chuyển điện tích lưỡng cực, chứng thực với các dự đoán lý 8 thuyết về Fermion Dirac và hình nón Dirac trong cấu trúc dải. Cấu trúc điện tử của silicene được cho là sẽ nhạy cảm với tương tác chất nền, hóa học

bề mặt và khớp nối spin-quỹ đạo, có nhiều hứa hẹn cho nhiều ứng dụng mới, chẳng hạn như bit topo, cảm biến lượng tử và thiết bị năng lượng. Hơn nữa, ái lực dị hướng độc nhất của silicene với silic khối đơn tinh thể gợi ý một con đường trực tiếp hơn cho sự tích hợp hoặc cuộc cách mạng đối với công nghệ bán dẫn phổ biến. Một số báo cáo về các đặc tính điện tử của các băng nano silicene thẳng, rộng 1,6nm trên Ag (110), được sắp xếp một chiều với bước sóng 2nm, có hình ảnh hiển vi quét đường hầm có độ phân giải cao cho thấy hình dạng tổ ong. Quang phân giải theo góc cho thấy các trạng thái điện tử giới hạn lượng tử của ký tự một chiều. Sự phân tán dải silic dọc theo hướng của các băng nano gọi ý một hành vi tương tự như các hình nón Dirac của graphene trên các chất nền khác nhau (Paola De Padova, 2010).

Quá trình tổng hợp silicene từ silic, đã tạo ra sự quan tâm rất lớn. Các nhà khoa học tiết lộ về sự phát triển của tỷ lệ khung hình cao, các băng nano silic thẳng hàng và hoàn hảo, thể hiện tiết diện hình chóp. Chúng là những silicene và ở dạng phân tán giống như hình nón quang phân giải theo góc của các dải π và π^* , tại điểm \overline{X} của vùng Brillouin một chiều của chúng, với vận tốc Fermi là xấp sỉ 1,3.10⁶m/s, rất hứa hẹn cho các ứng dụng tiềm năng. Về khía cạnh hình học và từ tính rất quan trọng đối với các ứng dụng điện tử của các băng nano. Bằng cách sử dụng các tính toán, các nhà khoa học đã khám phá tính ổn định cấu trúc và tính chất điện tử của các băng nano silicene ngoằn ngoèo (ZSiNRs). Hơn nữa, các trạng thái từ tính đa dạng có thể đạt được nhờ các cạnh không đối xứng và ngoằn ngoèo thành ZSiNR, có thể được chuyển đổi từ chất bán dẫn phản sắt từ thành chất bán dẫn không có khe hở spin lưỡng cực và kim loại sắt từ tùy thuộc vào quá trình hydro hóa ở cạnh (Yanli Wang, 2013).

2. Phương pháp nghiên cứu, tính toán

Lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Density Funtional Theory) là một lý thuyết được dùng để mô tả các tính chất của hệ electro n trong nguyên tử, phân tử, vật rắn, ... trong khuôn khổ của lý thuyết lượng tử. Trong lý thuyết này, các tính chất của hệ N electron được biểu diễn qua hàm mật độ electron của toàn bộ hệ (là hàm của 3 biến tọa độ không gian) thay vì hàm sóng (là hàm của 3N biến tọa độ không gian). Phương pháp DFT được sử dụng để nghiên cứu các đặc tính cấu trúc và điện của các dải (armchair nano silicenes) ASiNRs hấp phụ K, trong khi chương trình phần mềm VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) được sử dụng để thực hiện tất cả các tính toán trên HPC (High Performance Computing). Hàm PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) tính toán năng lượng tương quan và trao đổi giữa nhiều vật thể thu được từ các tương tác Coulomb của electron-electron. Ngoài ra, hàm sóng giả thế tăng cường PAW mô tả các tương tác electron-ion nội tại. Ngưỡng động năng cho toàn bộ tập hợp sóng phẳng được chọn cho tính toán này là 400eV, phù hợp với các hàm sóng Bloch và quang phổ năng lượng điện tử có liên quan. Monkhorst–Pack lấy mẫu vùng Brillouin bằng cách sử dụng các lưới điểm k 1×1×12 và 1×1×100 để tối ưu hóa cấu trúc và tổng năng lượng tĩnh, cấu trúc điện tử tương ứng. Trong quá trình giãn ion, lực Hellman-Feynman cực đại tác dụng lên mỗi nguyên tử nhỏ hơn 0,01eV/Å và sự hội tụ năng lượng ở trạng thái cơ bản là 10⁻⁶ eV giữa hai bước liên tiếp.

Để đánh giá tính ổn định của quá trình hấp phụ K trên Pristine (ASiNRs), năng lượng hấp phụ được xác định là:

$$\Delta E = E_{\rm S} - E_{\rm M} - E_{\rm P} \left(1\right)$$

trong đó E_M , E_P và E_S là tổng năng lượng của nguyên tử K, Pristine và K adatom được hấp phụ trên chất nền Pristine.

3. Kết quả thảo luận

3.1 Tính chất cấu trúc

Trong công trình này, chúng tôi xem xét một mô hình đơn lớp (1D) của ASiNR (hay gọi là nguyên sơ - pristine) với hệ số N là 6; mô hình cơ bản này có cấu trúc gồm có 12 nguyên tử Si (màu xanh dương) và 4 nguyên tử H (màu hồng), nguyên tử kim loại hấp phụ là Kali (màu tím) (Xem hình 1).

Xét về cấu hình điện tử chúng ta thấy nguyên tử Silic có cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, hay viết gọn là [Ne] $3s^2 3p^2$. Từ cấu hình cho thấy các quỹ đạo linh động nhất của Si bao gồm $3s^2$ và $3p^2$. Đối với K có cấu hình điện tử dưới dạng $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, hay viết gọn là [Ar] $4s^1$. Qua đó cho thấy nguyên tử K hoạt động chủ yếu là lớp điện tử ngoài cùng $3p^6$ và $4s^1$.

Sau khi khảo sát sự hấp phụ kim loại K trên bề mặt nguyên sơ ở cùng các độ dài liên kết Si-Si là 2,25 Å đến 2,30 Å với các vị trí đỉnh (top), trũng (valley), cầu (bridge), và rỗng (hollow). Kết quả cho thấy khi xét cùng độ dài liên kết Si-Si là 2,29 Å (khoảng cách từ nguyên tử Si đến nguyên tử Si gần nhất) thì vị trí hollow cho năng lượng hấp phụ hóa học thấp nhất -1,66 eV và có cấu trúc bền vững nhất so với các vị trí còn lại ở các trường hợp được xét.



Hình 1. Mô hình cấu trúc các trường hợp H, B, V, T

Qua khảo sát về tính chất cấu trúc của mô hình, kết quả vẽ được từ file CONTCAR cho thấy, các vị trí bridge, top và valley có độ ổn định cấu trúc so với trạng thái pristine là kém, nhất là đối với vị trí bridge bị lệch nhiều so với ban đầu, kế tiếp là ứng với vị trí top, có độ vênh cao khi xem với dạng side-view. Riêng với vị trí hollow thì ổn định cấu trúc trong đa số các mô hình với độ dài liên kết Si-Si thay đổi khác nhau và độ vênh hầu như không thay đổi so với cấu trúc pristine. Độ cao của nguyên tử hấp phụ hoá học K gần như bằng nhau đối với các trường hợp được xem xét khi chúng được tối ưu hoá.



Hình 2. Kết quả trạng thai cấu trúc sau khi pha tạp K tại các vị trí H, B, V, T

3.2 Tính chất điện và từ

Qua khảo sát tính toán năng lượng hình thành và năng lượng liên kết của các phân tử theo công thức (1) tại các vị trí khác nhau top, valley, bridge và hollow chúng tôi thu được các kết quả chi tiết trên bảng 1. Ở đây, khi độ dài liên kết Si-Si thay đổi năng lượng hình thành của các phân tử nguyên sơ ASiNRs là E_P cũng thay đổi theo một cách tuyến tính tương ứng từ 2,25A đến 2,30A là -69,40eV đến -69,62eV qua đó thể tích của ô cơ bản tăng dần, điều này đã được nói đến ở phần lý thuyết về cấu trúc tinh thể của vật rắn liên quan đến năng lượng hình thành.

Si-Si (Å)	2,25	2,26	2,27	2,28	2,29	2,30			
Vị trí	HOLLOW								
E _P (eV)	-69,40	-69,45	-69,49	-69,54	-69,55	-69,62			
$E_{M} (eV)$	-0,20	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21			
E _S (eV)	-71,19	-71,24	-71,30	-71,35	-71,42	-71,44			
$\Delta E (eV)$	-1,59	-1,58	-1,61	-1,60	-1,66	-1,61			
Hình thái cấu trúc	M+	M+	Н	Н	Н	Н			
Eg (eV)	0,0031	0,0030	0,0031	0,0032	0,0031	0,0030			
Vị trí	BRIDGE								
E _P (eV)	-69,40	-69,45	-69,49	-69,54	-69,55	-69,62			
$E_{M}(eV)$	-0,20	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21			

Bàng 1. Kết quả tính toán K hấp phụ trên ASiNRs bằng VASP

$E_{S}(eV)$	-71,03	-71,10	-71,16	-71,22	-71,27	-71,31		
$\Delta E (eV)$	-1,42	-1,45	-1,47	-1,47	-1,51	-1,48		
Hình thái cấu trúc	L	L	L	М	Н	L		
Eg (eV)	0,0062	0,0066	0,0063	0,0062	0,0069	0,0061		
Vị trí	VALLEY							
E _P (eV)	-69,40	-69,45	-69,49	-69,54	-69,55	-69,62		
E _M (eV)	-0,20	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21		
E _s (eV)	-71,08	-71,17	-71,17	-71,24	-71,32	-71,39		
$\Delta E (eV)$	-1,47	-1,51	-1,48	-1,50	-1,57	-1,56		
Hình thái cấu trúc	М	L	Н	Н	Н	M+		
Eg (eV)	0,0011	0,0012	0,0013	0,0011	0,0013	0,0012		
Vị trí	ТОР							
E _P (eV)	-69,40	-69,45	-69,49	-69,54	-69,55	-69,62		
E _M (eV)	-0,20	-0,20	-0,21	-0,21	-0,21	-0,21		
E _s (eV)	-70,72	-71,09	-71,13	-71,16	-71,28	-71,27		
$\Delta E (eV)$	-1,11	-1,43	-1,44	-1,41	-1,52	-1,48		
Hình thái cấu trúc	M+	L	Н	М	Н	Н		
Eg (eV)	0,0062	0,0066	0,0062	0,0063	0,064	0,0060		

Tiếp theo khi xem xét độ biến thiên năng lượng ΔE tương ứng với các vị trí khác nhau cho thấy độ biến thiên này đạt giá trị lần lượt từ cao xuống thấp lần lượt là hollow, valley, bridge và top. Tuy nhiên, ở các vị trí khác nhau từ kết quả tính toán có thể nhận thấy tại độ dài liên kết Si-Si bằng 2,29 Å đều có giá trị ΔE lớn nhất so với các giá trị độ dài liên kết còn lại trong vùng khảo sát, điều này chứng tỏ rằng ứng với giá trị độ dài Si-Si 2,29 Å là độ dài tối ưu nhất khi cho K hấp phụ trên bề mặt nanoribbons silicene. Chúng ta có thể quan sát thấy thông qua đồ thị mối quan hệ giữa biến thiên năng lượng liên kết ΔE và độ dài liên kết Si-Si (Xem hình 3).



Hình 3. So sánh mối quan hệ độ dài liên kết Si-Si với năng lượng ΔE

Ở hình 3, năng lượng liên kết của vị trí top (đường màu nâu) là lớn nhất và có tính nhấp nhô nhiều, đặc biệt có giá trị -1,1 eV tại độ dài 2,25 Å điều này cho thấy chúng kém bền nhất so với các vị trí còn lại bridge (đường màu hồng), valley (đường màu xanh lá) và hollow (đường màu xanh dương). Tuy nhiên, trong cả 4 trường hợp cho thấy mức năng lượng liên kết ứng với 2,29 Å độ dài liên kết Si-Si là mức tối ưu nhất để các trạng thái điện tử bền và ổn định nhất.



Hình 4. Kết quả CHARG file tương ứng các vị trí

Xem xét hình ảnh các orbital quỹ đạo điện tử trên Hình 4 cho thấy, khi mật độ điện tích được chọn từ 0 đến 0,08 e/Å³ các điện tích tập trung nhiều tại mối liên kết Si-Si hay liên kết π , ở đây với trường hợp vị trí hollow chúng ta thấy mật độ điện tử cao hơn so với các vị trí khác khi vùng không gian điện tích bao quanh K nghiên về màu đỏ nhiều hơn, các điện tích tập trung đều đặn với các liên kết lân cận tương đương nhau, cho thấy chúng ổn định về cấu trúc.

Khảo sát về sự dịch chuyển điện tích với các nguyên tử thành phần khi K hấp phụ SiNRs chúng ta xem xét kết quả tính toán mật độ điện tích khi nguyên tử K chưa hấp phụ với các vị trí hollow (H), bridge (B), valley (V) và top (T) có thể viết dưới dạng $M^{(s, p, d)}$ và cụ thể là $M_{\rm H}^{(2,00\,5,70\,0,00)}$, $M_{\rm B}^{(2,01\,5,72\,0,00)}$, $M_{\rm V}^{(2,01\,5,72\,0,00)}$, $M_{\rm T}^{(2,01\,5,72\,0,00)}$. Khi đó xét về mật độ điện tich với chất nền pristine ASiNRs chúng ta có thể viết $P^{(s, p, d)}$ cụ thể là $P^{(13,58\,17,72\,1,36)}$. Với các trường hợp sau khi cho K hấp phụ SiNRs chúng ta có mật độ điện tử có dạng như sau: $S^{(s, p, d)}$ cụ thể là $S_{\rm H}^{(15,50\,23,43\,1,41)}$, $S_{\rm B}^{(15,50\,23,45\,1,42)}$, $S_{\rm V}^{(15,51\,23,50\,1,43)}$.

Vì vậy, để nhận định về sự dịch chuyển hay biến thiên mật độ điện tử trong quá trình hấp phụ người ta áp dụng công thức sau:

$$\Delta \rho = \rho_{\rm S} - \rho_{\rm M} - \rho_{\rm P} \ (2)$$

Khi đó $\Delta\rho$ là độ biến thiên mật độ điện tích của hệ hấp phụ, $\rho_{\rm S}$ là mật độ điện tích của hệ sau hấp phụ và $\rho_{\rm M}$ mật độ điện tích của kim loại tham gia vào quá trình hấp phụ và $\rho_{\rm P}$ là mật độ điện tích đối với chất nguyên sơ pristine. Áp dụng công thức (2) đối với các trường hợp trên cho thấy độ biến thiên điện tích của vị trí hollow $\Delta\rho_{\rm H}$ với các quỹ đạo là rất thấp, nhất là quỹ đạo $3p^2$ và $4d^2$ chứng minh tính ổn định của cấu trúc về mặt tương tác điện trong quá trình hấp phụ, trao đổi điện tích, trường hợp ở vị trí top $\Delta\rho_{\rm T}$ có biến động rất lớn về mật độ điện tích, nhất là ở quỹ đạo 4s và 3p cũng như lớp 4d, cho thấy chúng rất mất ổn định do tương tác điện giữa các orbital và ảnh hưởng lên trạng thái cấu trúc.



Hình 5. Cấu trúc vùng BAND và DOS của ASiNRS với Si-Si 2,29 Å

Dựa trên hình 5, nghiên cứu cấu trúc vùng BAND và DOS của nguyên sơ ASiNRs cho thấy đối với nguyên tử Silic, quỹ đạo điện tử Si(3s²) (đường màu nâu, wine) tập trung chủ yếu ở đáy vùng hoá trị có năng lượng vào khoảng từ -4eV đến -8eV có các đỉnh đặc trưng mạnh nhất tại -7,28eV và -6,85eV, -6,43eV, -6,15eV, -4,67eV. Khi đó Si(3p²) (đường màu xanh lá đậm, olive) có nhiều quỹ đạo trải rộng ở đáy vùng hoá trị từ mức fermi 0 eV đến đáy vùng dẫn khoảng -7,55eV đến 2eV và ở các mức năng lượng đặc trưng là -4,59eV, -4,32eV, -3,82eV, -3,54eV, mạnh nhất là -2,91eV, -2,34eV, -2,13eV, -1,64eV, -1,07eV, -0,58eV, 0,83eV, 1,89eV và 2,52eV. Ở đỉnh vùng dẫn có năng lượng cao từ 2eV đến 4eV có một số điện tử quỹ đạo Si(d) (đường màu xanh lá nhat, green) chiếm ở vùng này gồm có các đỉnh đặc trưng 2,10eV, 3,16eV, 3,45eV. Bên cạnh đó có sự xuất hiện rất khiêm tốn các điện tử quỹ đạo H(1s¹) (đường màu đỏ, red) tập trung xung quanh giá trị -4,5eV ở đáy vùng hoá trị, nói chung điện tử quỹ đạo rất ít tham gia vào việc hình thành vật liệu mới, nguyên tử H đưa vào mô hình chủ yếu là để giữ cân bằng cho cấu trúc, thường người ta không quan tâm đến các quỹ đạo với mật độ điện tử rất nhỏ này. Với kết quả đo được từ BAND của SiNRs năng lượng vùng cấm Eg = 0,339eV vật liệu này được xác định là một chất bán dẫn, phù hợp chế tao các linh kiện hoạt động ở vùng tử ngoại.



Hình 6. Cấu trúc vùng của hệ pha tạp K/SiNRs với 4 vị trí khác nhau

Theo kết quả tính toán bằng phần mềm VASP, dữ liệu được chúng tôi trích xuất thông qua phần mềm VASPKIT, năng lượng vùng cấm của các vị trí hollow, bridge, valley và top ghi nhận được lần lượt là:

Eg(H) = 0,0031eV, Eg(B) = 0,0069eV, Eg(V) = 0,0013eV, Eg(T) = 0,0064eV

Qua đó cho thấy các vật liệu mới hình thành đều là bán dẫn có vùng cấm nhỏ, hoặc có thể xem là bán kim loại (mettalic) phù hợp với chế tạo các thiết bị hoạt động trong điều kiện ánh sáng hồng ngoại.

Dựa trên hình 6, cấu trúc vùng BAND và mật độ trạng thái DOS với mô hình ứng với vị trí hollow lấy làm đặc trưng cho thấy các quỹ đạo điện tử Si(3s²) đa số hoạt động từ -4eV đến -8eV các đỉnh đặc trưng mạnh nhất dời về đáy vùng hoá trị với năng lượng -7,82eV, -7,59eV, -7,31eV, -7,05eV, -6,15eV (dịch chuyển chung khoảng 0,54eV đối với pristine ban đầu). Riêng đối với các quỹ đạo Si(3p) thì có xuất hiện nhiều đỉnh mới và đa phần cũng dịch chuyển về phía đáy vùng hoá tri từ -1,64eV (pristine) đến -2,33eV (Vật liệu K/SiNRs) đối với đỉnh cao nhất, nghĩa là nó dịch chuyển một khoảng 0,59eV. Điều này cho thấy, khi các nguyên tử K áp sát bề mặt SiNRs đã xảy ra sự hấp phụ hoá học, năng lượng được trao đổi bằng sự dịch chuyển các điện tử từ lớp ngoài cùng của K sang SiNRs ở các nguyên tử Si lân cận chủ yếu là vị trí đỉnh (top), sự trao đổi điện tích kèm theo sư trao đổi năng lương. Các electron dịch chuyển về phía có năng lương lớn theo chiều âm, đồng nghĩa với việc ổn định về cấu trúc do năng lượng liên kết tăng. Theo Hình 6, các quỹ đạo K(p) (màu cam, orange), H(s) (màu đen, black) hầu như rất yếu và không thấy xuất hiện trên hình ảnh của cấu trúc vùng và mật độ trạng thái, chủ yếu có quỹ đạo K(d) (màu xanh dương, blue) xuất hiện thành vùng và mờ ở đỉnh vùng dẫn có năng lượng từ 2,5eV đến 4eV.

Bên cạnh đó có quỹ đạo các điện tử K(s) (màu đỏ, red) xuất hiện trên vùng dẫn khoảng 0,9eV đến 1,69eV với biên độ tương đối nhỏ.

4. Kết luận

Bằng phương pháp Phiếm hàm mật độ (DFT) chúng tôi đã khảo sát được mối quan hệ về năng lượng hình thành giữa các phân tử với độ dài liên kết Si-Si trong cấu trúc nền ASiNRs, qua đó xác định được vị trí và năng lượng tối ưu để cấu trúc phân tử hợp chất (K/SiNRs) sau khi pha tạp có cấu trúc hình học bền vững nhất, độ rộng vùng cấm từ đó cũng thay đổi theo với từng cấu trúc khác nhau và đã được hệ thống tính toán chính xác xác định từng trường hợp. Với kết quả này, cho thấy trong thực nghiệm có thể áp dụng để pha tạp các nguyên tử kim loại kiềm như Kali vào vật liệu nano silicene để làm thay đổi độ rộng vùng cấm theo yêu cầu sử dụng của các linh kiện bán dẫn trong tương lai.

Đề tài này có sử dụng siêu máy tính HPC tại Trường Đại học Thủ Dầu Một.

Công trình không có sự tranh chấp giữa các tác giả: Nguyễn Thanh Tùng viết tổng quan, xử lý số liệu tính toán, Cao Thanh Xuân hỗ trợ tính toán, vẽ hình và xây dựng bản thảo, liên hệ tạp chí gửi bài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Arafune, R.; Lin, C. -L.; Nagao, R.; Kawai, M.; Takagi, N. (2013). Comment on Evidence for Dirac Fermions in a Honeycomb Lattice Based on Silicon. *Physical Review Letters*. 110(22), 229701.
- [2] Cahangirov, Seymur; Özçelik, V. Cahangirov, Seymur; Özçelik, V. Ongun; Rubio, Angel; Ciraci, Salim (2014-08-22). Silicite: The layered allotrope of silicon. *Physical Review B*, 90(8), 085426.
- [3] Cahangirov, Seymur; Özçelik, Veli Ongun; Xian, Lede; Avila, Jose; Cho, Suyeon; Asensio, María C; Ciraci, Salim; Rubio, Angel (2014-07-28). Atomic structure of the 3×3 phase of silicene on Ag (111). *Physical Review B*, 90(3), 035448. 49
- [4] Chen, L.; Liu, C. C.; Feng, B.; He, X.; Cheng, P.; Ding, Z.; Meng, S.; Yao, Y.; Wu, K. (2012). Evidence for Dirac Fermions in a Honeycomb Lattice Based on Silicon, Physical Review Letters. 109(5), 056804.
- [5] Davenport, Matt (February 5, 2015). Two-Dimensional Silicon Makes Its Device Debut. acs.org.
- [6] Du, Yi; Zhuang, Jincheng; Liu, Hongsheng; Zhuang, Jincheng; Xu, Xun; et al. (2014). Tuning the Band Gap in Silicene by Oxidation. *ACS Nano*. 8(10), 10019–25.
- [7] Feng, B.; Ding, Z.; Meng, S.; Yao, Y.; He, X.; Cheng, P.; Chen, L.; Wu, K. (2012). Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag (111). Nano Letters. 12(7), 3507-35. 11
- [8] Garcia, J. C.; de Lima, D. B.; Assali, L. V. C.; Justo, J. F. (2011). Group IV graphene- and graphane-like nanosheets. J. Phys. Chem. C. 115(27): 13242.
- [9] Gori, P.; Pulci, O.; Ronci, F.; Colonna, S.; Bechstedt, F. (2013), Origin of Dirac-cone-like features in silicon structures on Ag (111) and Ag (110). *Journal of Applied Physics*. 114(11), 113710-113710-5.
- [10] Guo, Z. X.; Furuya, S.; Iwata, J. I.; Oshiyama, A. (2013). Absence of Dirac Electrons in Silicene on Ag (111) Surfaces. *Journal of the Physical Society of Japan.* 82(6), 063714.
- [11] Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Mohammed Rachid Tchalala, Handan Yildirim, Andrew J. Mayne, Azzedine Bendounan, Gerald Dujardin, Mustapha Ait Ali, Abdelkader Kara (2015). Silicene, a promising new 2D material, 46-83.
- [12] Iyengar, Rishi (February 5, 2015). Researchers Have Made ComputerChip Transistors Just One Atom Thick". *TIME.com.*
- [13] Jose, D.; Datta, A. (2014). Structures and Chemical Properties of Silicene: Unlike Graphene. *Accounts of Chemical Research*. 47(2), 593–602.
- [14] Jump up to: Xu, Xun; Zhuang, Jincheng; Du, Yi; Feng, Haifeng; Zhang, Nian; Liu, Cheng; Lei, Tao; Wang, Jiaou; Spencer, Michelle; Morishita, Tetsuya; Wang, Xiaolin; Dou, Shixue (2014). *Effects of oxygen adsorption on 51 the surface state of epitaxial silicene on Ag* (111). Scientific Reports. Nature Publishing Group. 4: 7543.
- [15] Lin, C. L.; Arafune, R.; Kawahara, K.; Kanno, M.; Tsukahara, N.; Minamitani, E.; Kim, Y.; Kawai, M.; Takagi, N. (2013). Substrate-Induced Symmetry Breaking in Silicene. *Physical Review Letters*. 110 (7), 076801.
- [16] Lin, C. L.; Arafune, R.; Kawahara, K.; Tsukahara, N.; Minamitani, E.; Kim, Y.; Takagi, N.; Kawai, M. (2012). Structure of Silicene Grown on Ag (111). *Applied Physics Express*. 5(4), 045802.

- [17] Mahatha, S.K.; Moras, P.; Bellini, V.; Sheverdyaeva, P.M.; Struzzi, C.; Petaccia, L.; Carbone, C. (2014). Silicene on Ag (111): A honeycomb lattice without Dirac bands. *Physical Review B*. 89(24): 201416.
- [18] Ni, Z.; Zhong, H.; Jiang, X.; Quhe, R.; Luo, G.; Wang, Y.; Ye, M.; Yang, J.; Shi, J.; Lu, J. (2014). Tunable band gap and doping type in silicene by surface adsorption: Towards tunneling transistors. *Nanoscale*. 6(13), 7609-18.
- [19] Özçelik, V. Ongun; Ciraci, S. (2013). Local Reconstructions of Silicene Induced by Adatoms. *The Journal of Physical Chemistry C. 117*(49), 26305-26315.
- [20] Padova, P. D.; Leandri, C.; Vizzini, S.; Quaresima, C.; Perfetti, P.; Olivieri, B.; Oughaddou, H.; Aufray, B.; Le Lay, G. L. (2008). Burning Match Oxidation Process of Silicon Nanowires Screened at the Atomic Scale. *Nano Letters*. 8(8): 2299-2304.
- [21] Paola De Padova, Claudio Quaresima, Carlo Ottaviani, Polina M. Sheverdyaeva, Paolo Moras, Carlo Carbone, Dinesh Topwal, Bruno Olivieri, Abdelkader Kara, Hamid Oughaddou, Bernard Aufray, and Guy Le Lay (2010). Evidence of graphene like electronic signature in silicene nanoribbons, 96, 261905, 2010.
- [22] Peplow, Mark (2 February 2015), *Graphene's cousin silicene makes transistor debut*. Nature News & Comment.
- [23] Quhe, Ru-Ge; Wang, Yang-Yang; Lü, Jing (August 2015). Silicene transistors- A review. Chinese Physics B (in Chinese). 24(8), 088105.
- [24] Tao, L.; Tao, L.; Cinqhuanta, E.; Chiappe, D.; Grazianetti, C.; Fanciulli, M.; Dubey, M.; Molle, A.; Akinwande, D. (2015). Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature Nanotechnology*. 10(3), 227-311
- [25] Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B. N. D.; Le Lay, G. (2012). Silicene: 50 Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Physical Review Letters*. 108(15), 15550111
- [26] Wang, Yun-Peng; Cheng, Hai-Ping (2013). Absence of a Dirac cone in silicene on Ag (111): First-principles density functional calculations with a modified effective band structure technique. *Physical Review B.* 87(24), 245430.
- [27] Yanli Wang, Yi Ding (2013). Strain induced self doping in silicene and germanene from first principles, 6 11.