



Bài báo nghiên cứu

NGHIÊN CỨU BẰNG MÔ PHỎNG ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ VỀ ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH LÀM LẠNH VÀ TÍNH ỔN ĐỊNH NHIỆT CỦA VẬT LIỆU PENTA-SILICENE

Huỳnh Anh Huy^{1*}, Nguyễn Trường Long¹, Trương Quốc Tuấn²,
Lê Thị Phúc Lộc², Ông Kim Lê², Nguyễn Hoàng Giang^{3,4}, Võ Văn Hoàng⁵

¹ Bộ môn Sư phạm Vật lý – Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

² Bộ môn Vật lý – Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

³ Phòng Thí nghiệm Vật lý tính toán, Trường Đại học Bách khoa – ĐHQG TP HCM

⁴ Nhóm nghiên cứu Tính toán Vật lý-Vật liệu – Viện Tiên tiến về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Tôn Đức Thắng

⁵ Khoa Khoa học Ứng dụng – Trường Đại học Tôn Đức Thắng

*Tác giả liên hệ: Huỳnh Anh Huy – Email: hahuy@ctu.edu.vn

Ngày nhận bài: 19-02-2019; ngày nhận bài sửa: 25-03-2019; ngày duyệt đăng: 11-4-2019

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện trên các mô hình 2 chiều của vật liệu penta-silicene thu được qua quá trình nén dưới áp suất cao từ trạng thái vô định hình. Phương pháp mô phỏng động lực học phân tử được áp dụng cho quá trình làm lạnh từ 1000 K đến 300 K, sau đó được hồi phục theo thời gian (ủ nhiệt). Cấu trúc và tính chất nhiệt động của các mô hình được phân tích qua hàm phân bố xuyên tâm, phân bố số phối vị, góc liên kết, số vòng liên kết, khoảng cách giữa các nguyên tử, năng lượng và nhiệt dung riêng. Kết quả cho thấy, quá trình làm lạnh chậm đã làm tăng cường cấu trúc tinh thể của vật liệu. Sự ổn định nhiệt của mô hình cũng được chứng tỏ, vật liệu penta-silicene có thể được điều khiển bằng áp suất để có được cấu trúc theo ý muốn. Qua đó, nghiên cứu cho thấy được khả năng áp dụng vào thực tế của việc chế tạo vật liệu 2 chiều này.

Từ khóa: vật liệu penta-silicene, tác động của làm lạnh, tính ổn định nhiệt, vật liệu mật độ cao.

1. Phần mở đầu

Trong công nghệ vật liệu mới hiện nay, các nhóm vật liệu hai chiều là một trong những đối tượng nghiên cứu mới mẻ và thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học. Với sự chế tạo thành công vật liệu graphene 2 chiều dựa trên những tính toán lý thuyết, nhiều dạng vật liệu đơn lớp nguyên tử và các hợp chất 2 chiều tương tự đã được tìm ra (Lay, 2015). Vật liệu silicon là dạng vật liệu phổ biến nhất trong ngành công nghệ bán dẫn và việc chế tạo thành công dạng 2 chiều của các nguyên tử silicon (được gọi là silicene) mang đến

Cite this article as: Huynh Anh Huy, Nguyen Truong Long, Truong Quoc Tuan, Le Thi Phuc Loc, Ong Kim Le, Nguyen Hoang Giang, & Vo Van Hoang (2019). A molecular dynamics study of the cooling effect and thermal stability on monolayer of Penta-Silicene. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 16(9), 309-322.

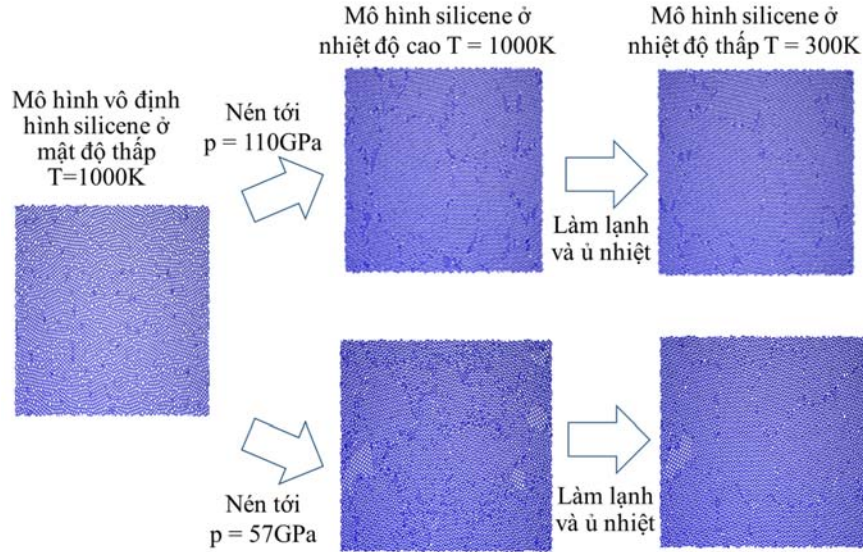
nhiều tiềm năng lớn trong việc phát triển thế hệ bán dẫn mới (Tao et al., 2015; Vogt et al., 2012). Silicene có dạng lưới tổ ong tương tự như graphene, tuy nhiên cấu trúc của silicene không phẳng mà có độ nhấp nhô (buckling) rất khác biệt. Ngoài ra, silicene cũng có toàn bộ các ưu điểm của vật liệu silicon dạng khối như đặc tính về cấu hình electron, ái lực đẳng hướng và có thể dễ dàng được đưa vào việc chế tạo trong thực tế do sự tương thích với công nghiệp bán dẫn hiện hành. Đó là lí do tại sao silicene đang thu hút sự nghiên cứu của thế giới và hiện chúng ta đã tìm ra nhiều đặc tính ưu việt trong ứng dụng về vật liệu sắt từ, bán kim loại, hiệu ứng Hall lượng tử, từ trở khổng lồ, quang điện tử, điện tử spin và vật liệu siêu dẫn (Jose, & Datta, 2011; Liu, Feng, & Yao, 2011; Rachel, & Ezawa, 2014; Zhao, 2016). Với hi vọng là vật liệu thay thế silicon dạng khối, silicene sẽ là cánh cổng dẫn đến các linh kiện điện tử ở cấp độ nano. Từ đó, cấu trúc 2 chiều dạng nhấp nhô của silicene và các cấu hình dựa trên Si như SiC, silicene 2 lớp, silicene có sai hỏng... đã được tìm hiểu qua các nghiên cứu vật lí tính toán và thực nghiệm (Kara et al., 2012; Oughaddou, 2015; Mas-Ballesté, Gómez-Navarro, Gómez-Herrero, & Zamora, 2011).

Dạng cấu trúc không ổn định 2 chiều của silicene gắn liền với vật liệu vô định hình và chất lỏng làm lạnh nhanh hiện đã được một số nghiên cứu khẳng định về mặt lí thuyết và thực nghiệm (Gao, & Zhao, 2012; Vo, & Nguyen, 2016; Liu, Gao, & Zhao, 2014; Xu et al., 2014). Thông qua mô phỏng MD với hàm thế tương tác Stillinger-Weber (SW), dạng vô định hình của silicene được tìm ra ứng với tốc độ làm lạnh $2 \times 10^{13} K/s$ trong một công bố của Vo và Nguyen (2016). Kết quả đó đã cho thấy được cấu trúc vô định hình 2 chiều của silicene rất phức tạp gồm nhiều dạng vòng liên kết chủ yếu từ vòng 3 đến vòng 6. Ngoài ra, một nghiên cứu của Deb et al. (2001) đã cho thấy sự chuyển pha của silicene vô định hình do tác động của áp suất giữa pha mật độ thấp và pha mật độ cao kèm theo chuyển pha lỏng-vô định hình ở khoảng 900K đến 1300K. Gần đây, nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng MD về quá trình nén đẳng nhiệt của các dạng cấu trúc không ổn định hai chiều của Silic đã cho thấy sự xuất hiện của dạng silicene chỉ gồm vòng 5 (penta-silicene) và chỉ gồm vòng 4 (tetra-silicene) (Huynh et al., 2019). Tính toán này cũng chỉ ra mối quan hệ bất thường trong giản đồ pha của vật liệu hai chiều có mật độ cao, điều này đã được đề nghị trong các nghiên cứu về chuyển pha làm lạnh nhanh – rắn của nước (Gao, Giovambattista, & Sahin, 2018; Raju, Duin, & Ihme, 2018). Dựa vào các kết quả được nói đến ở trên, mục tiêu của công bố này là làm rõ hơn về cấu trúc penta-silicene khi được làm lạnh để đánh giá về khả năng ổn định của vật liệu này ở vùng nhiệt độ thấp và theo thời gian. Kết quả nghiên cứu này sẽ góp phần làm rõ hơn về tác động của quá trình làm lạnh lên vật liệu 2 chiều và đánh giá tính khả thi của vật liệu penta-silicene vào ứng dụng thực tế.

2. Phương pháp nghiên cứu

Dựa vào kết quả của nghiên cứu đã công bố về quá trình chuyển pha dưới tác động của áp suất thu được mô hình penta-silicene (Huynh et al., 2019), hai dạng mô hình penta-silicene gồm 10.000 nguyên tử được chọn ở hai cấp độ nén khác nhau: Mô hình áp suất

thấp ở $p = 57\text{GPa}$ (áp suất chuyển pha tìm được ở công bố trên) và mô hình áp suất cao $p = 110\text{GPa}$. Các mô hình đều được nén ở cùng nhiệt độ $T = 1000\text{K}$. Sau đó, chúng tôi áp dụng quá trình làm lạnh đẳng tích với tốc độ chậm để thu được các mô hình ở nhiệt độ $T = 300\text{K}$. Cuối cùng, các mô hình được hồi phục trong thời gian $t = 10\text{ns}$ tương ứng với quá trình ủ nhiệt để khảo sát tính ổn định theo thời gian. Các quá trình trên được tóm tắt trong sơ đồ ở Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ giải thích phương pháp khảo sát tác động làm lạnh và tính ổn định của mô hình silicene

Hàm thế tương tác Si-Si được sử dụng trong phương pháp MD là thế Stillinger–Weber (Stillinger, & Weber, 1985) có dạng tương tác cặp và tương tác ba nguyên tử như công thức:

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

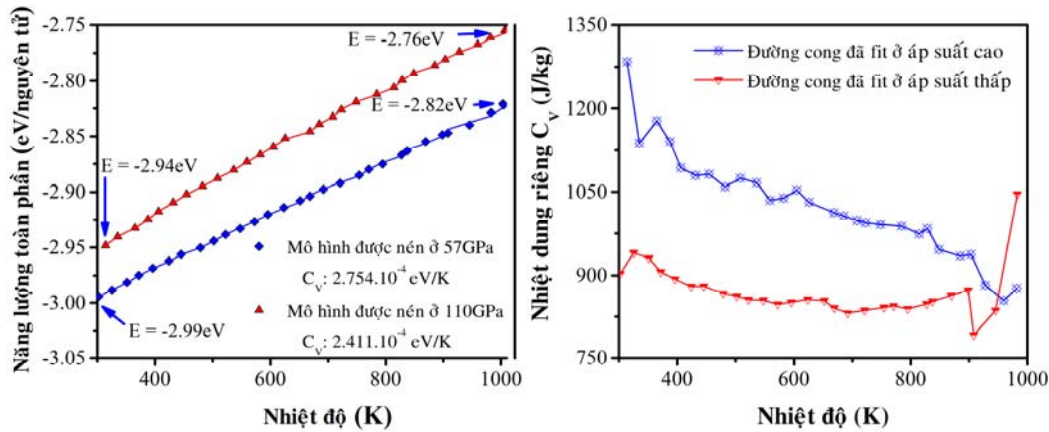
Chi tiết về thế tương tác Stillinger–Weber (SW) trên đã được trình bày trong các nghiên cứu trước đây về silicene (Vo, 2014, 2016; Nguyen et al., 2018). Cần chú ý rằng thế SW được dùng phổ biến trong các nghiên cứu mô phỏng MD về sự chuyển pha lỏng – lỏng của silicon lỏng làm lạnh nhanh, chuyển pha mật độ của silicon vô định hình cho kết quả phù hợp với thực nghiệm quang phổ Raman và mô phỏng Monte Carlo (McMillan, Wilson, Daisenberger, & Machon, 2005; Vasisht, Saw, & Sastry, 2011). Biên tuần hoàn (PBCs) được áp dụng vào hai biên theo hướng trục x và y trong khi theo hướng trục z thì biên cứng phân xạ đàn hồi được áp dụng.

Quá trình mô phỏng MD được tính toán dựa trên việc giải số trong điều kiện NVT. Nhiệt độ của hệ được điều chỉnh qua vận tốc của các nguyên tử trong hệ và thuật toán

Verlet. Phần mềm mô phỏng là LAMMPS (Plimpton, 1995), phần mềm tính toán là ISAACS với điều kiện "đường cực tiểu" được áp dụng cho tính toán số vòng (Le Roux, & Petkov, 2010). Bán kính cắt được chọn là $r_{\text{cutoff}} = 2.85 \text{ \AA}$ để áp dụng cho tính toán số phối vị, phân bố góc liên kết, khoảng cách nguyên tử. Giá trị trên được xác định bằng vị trí của cực tiểu đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm (RDF) của các mô hình sau khi được nén. Cấu hình 2 chiều của các mô hình được biểu diễn bằng phần mềm VMD (Humphrey, Dalke, & Schulten, 1996) và các kết quả đều được thực hiện 2 lần độc lập và lấy trung bình để tăng độ chính xác.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất nhiệt động học của vật liệu penta-silicene trong quá trình làm lạnh

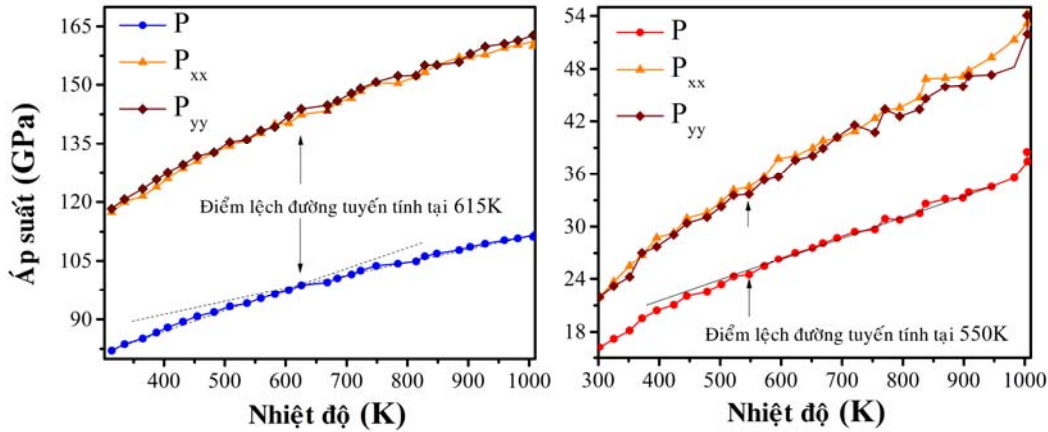


Hình 2. Sự phụ thuộc của năng lượng và nhiệt dung riêng đẳng tích C_v vào nhiệt độ ở hai mô hình áp suất cao và áp suất thấp

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của năng lượng toàn phần và ước tính giá trị nhiệt dung riêng của hệ trong quá trình làm lạnh ở điều kiện áp suất cao được thể hiện ở Hình 2. Đồ thị cho thấy sự suy giảm tuyến tính của năng lượng toàn phần theo nhiệt độ một cách bình thường. Năng lượng của hệ ở áp suất cao có giá trị cao hơn nhờ vào năng lượng dư thừa của enthalpy. Tuy nhiên, trong khi nhiệt dung riêng của mô hình ở áp suất thấp không có sự biến động quá bất thường (giảm sau đó dao động nhẹ) thì mô hình nhiệt độ lại có sự tăng rõ rệt của nhiệt dung riêng theo nhiệt độ. Sự tăng giá trị này rất đáng chú ý vì thông thường nhiệt dung riêng của hệ rắn và lỏng sẽ giảm hoặc giữ không đổi khi nhiệt độ giảm. Trên thực tế, tính chất bất thường này được tìm thấy ở các vật liệu không ổn định như chất lỏng làm lạnh nhanh và vô định hình (Caupin, 2015; Corsini et al., 2015; Köster A., Mausbach, Vrabec, 2017; Morsali, 2014). Ở trạng thái mật độ cao, nước lỏng và vô định hình đã thể hiện kết quả tương tự về nhiệt dung riêng (Bolmato, Brazhkin, & Trachenko, 2013; Cranford, 2016). Điều đó có nghĩa là mặc dù có cấu trúc tinh thể, một số tính chất của hệ vô định hình vẫn có liên hệ trực tiếp với vật liệu penta-silicene. Ước tính nhiệt dung riêng của penta-silicene là $C_v = 1284 \text{ J/K.kg}$ ở nhiệt độ $T = 314\text{K}$, $p = 82\text{GPa}$ và $C_v = 902$

J/K.kg ở $T = 302\text{K}$, $p = 16\text{ GPa}$. Giá trị lớn hơn của nhiệt dung riêng liên quan đến điều kiện áp suất cao có điểm tương đồng với kết quả của quá trình kéo giãn vật liệu graphene (Ma et al., 2012).

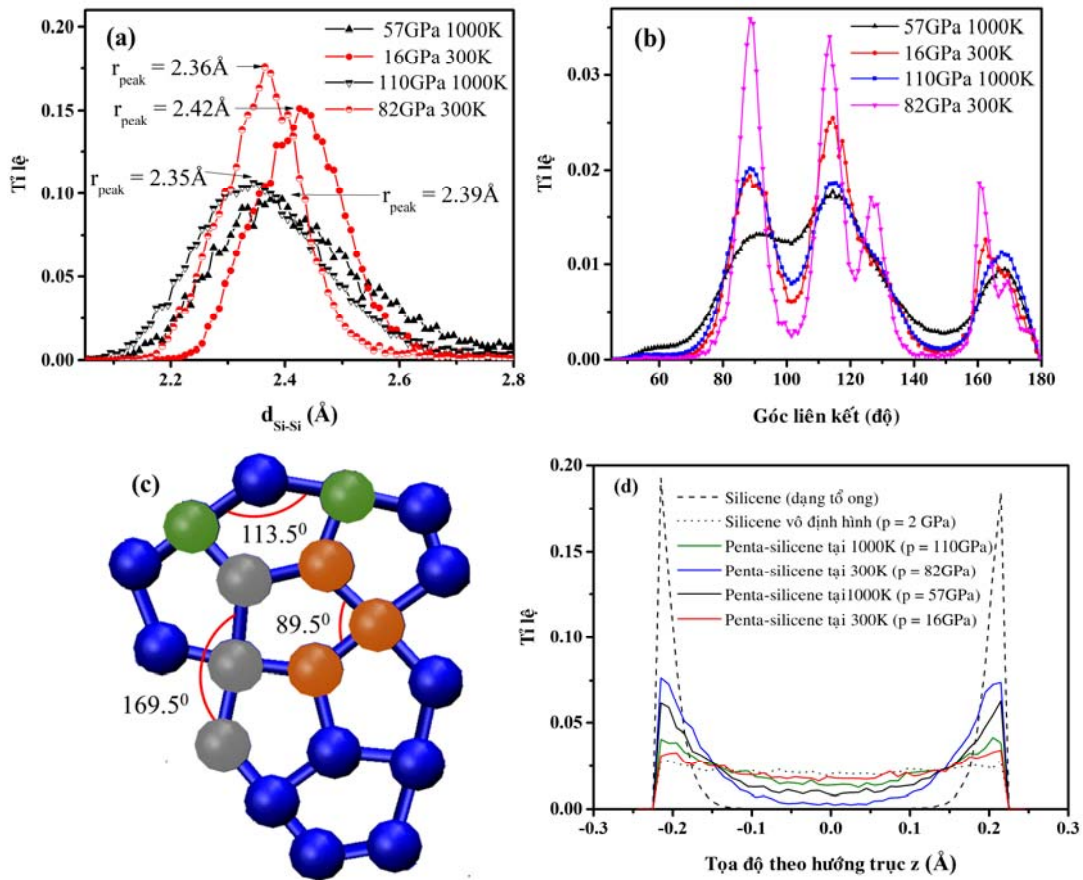
Hình 3 thể hiện mối quan hệ áp suất hệ – nhiệt độ của mô hình silicene và hai thành phần áp suất P_{xx} , P_{yy} theo nhiệt độ. Đồ thị chỉ ra mối quan hệ không tuyến tính của liên hệ P-T tại cả 2 mô hình. Đây là đặc điểm của dạng vật liệu vô định hình. Mô phỏng kết hợp MD và tính toán lượng tử ban đầu với vật liệu silicon vô định hình cũng có kết quả mối liên hệ P-T tương tự (Shanavas., Pandey, Garg, & Sharma, 2012). Thêm vào đó, giản đồ pha của các dạng pha giả-tinh thể (quasi-crystal) của silicene từ dạng lỏng cũng có dạng đồ thị trên (Johnston, Phippen, & Molinero, 2011). Do đó, sự bất thường về tính chất nhiệt động lực học của nhóm vật liệu hai chiều mật độ cao đòi hỏi sự tìm hiểu sâu hơn về lí thuyết.



Hình 3. Mối liên hệ áp suất hệ và hai thành phần P_{xx} và P_{yy} với nhiệt độ trong quá trình làm lạnh ứng với 2 mô hình có áp suất khác nhau

3.2. Tác động của quá trình làm lạnh lên cấu trúc của penta-silicene

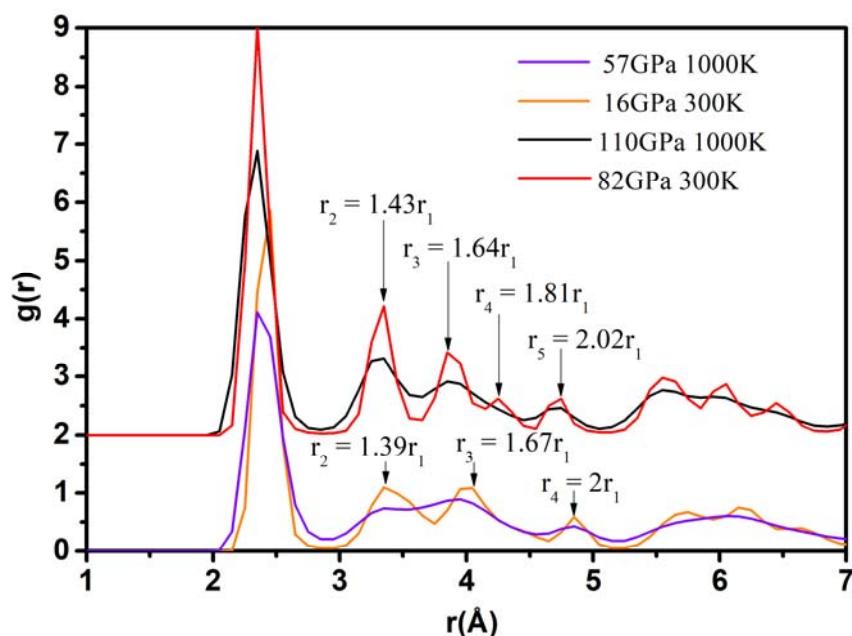
Bởi vì trạng thái mật độ cao của penta-silicene ở nhiệt độ cao thể hiện cấu trúc đa tinh thể với rất nhiều các sai hỏng, chúng tôi dự đoán một cấu trúc ổn định hơn sẽ thu được ở nhiệt độ thấp. Kết quả tính toán đã chỉ ra rằng penta-silicene đã thực sự đạt được cấu trúc ổn định hơn khi làm lạnh từ 1000K xuống 300K. Phân tích phân bố khoảng cách nguyên tử được cho bởi Hình 4a cho thấy có sự khác biệt đáng kể giữa các mô hình. Đầu tiên, phân bố đỉnh rộng ở các mô hình nhiệt độ cao do ảnh hưởng của các sai hỏng và cấu trúc vòng phức tạp đã được thu hẹp ở các mô hình được làm lạnh. Điều đó chứng tỏ tính đồng nhất hơn của penta-silicene khi ở nhiệt độ thấp. Tác động của áp suất lên liên kết nguyên tử Si-Si có thể được chỉ ra: Khoảng cách $r_{đỉnh}$ của mô hình áp suất thấp là 2.42 Å (1000K), 2.39 Å (300K) so với mô hình áp suất cao là 2.36 Å (1000K), 2.35 Å (300K). Áp suất đã làm suy giảm khoảng cách giữa các nguyên tử. So sánh cho thấy các mô hình áp suất cao có thể có liên kết Si-Si cao hơn so với kết quả liên kết Si-Si vào khoảng 2.35-2.37 Å (Zheng et al., 2010).



Hình 4. Đặc điểm cấu trúc của các mô hình ở điều kiện nhiệt độ và áp suất khác nhau
 (a) Phân bố khoảng cách nguyên tử Si-Si (b) Phân bố góc liên kết
 (c) Giải thích phân bố góc dựa trên dạng thù hình “Cairo-tiling”
 (d) Phân bố độ nhấp nhô quanh trục z

Tương tự, Hình 4b cũng cho thấy sự tăng cường độ tinh thể hóa của penta-silicene qua sự thay đổi độ cao các đỉnh của góc liên kết. Cần chú ý rằng phân bố góc liên kết của penta-silicene không chỉ chứa một đỉnh duy nhất như dạng silicene tổ ong mà có chứa đến 3 góc khác nhau (xem giải thích ở Hình 4c). Do cấu trúc “Cairo-tiling” đặc trưng, các nguyên tử có số phối vị 3 sẽ có góc phân bố là 113.5° và nguyên tử có số phối vị 4 sẽ có góc liên kết là 89.5° hoặc 169.5° . Cấu trúc “Cairo-tiling” về các dạng cấu trúc vòng đặc trưng này được chứng minh là ổn định bằng phương pháp DFT và AIMD (Ding, & Wang, 2015; Xu, Zhang, & Li, 2015). Các đỉnh của các mô hình trên đều phù hợp với cấu trúc vòng 5 tuy nhiên mô hình ở 82GPa-300K có một đỉnh tương đối khác biệt. Đỉnh liên kết này xuất hiện là do sự tồn tại cấu trúc vòng 4 rất nhiều ở áp suất cao làm xuất hiện thêm liên kết góc giữa vòng 4 và vòng 5.

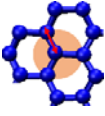
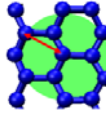
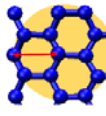
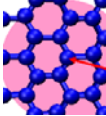
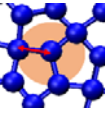
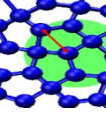
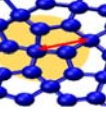
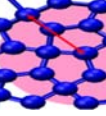
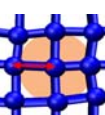
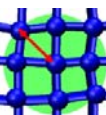
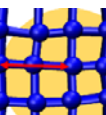
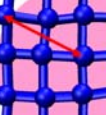
Độ nhấp nhô là một hiện tượng tự nhiên của vật liệu silicene tổ ong do sự tồn tại cả hai dạng lai hóa sp^2 và sp^3 và được chứng minh là bền với độ nhấp nhô là 0.44 Å (Topsakal, Akturk, Sahin, & Ciraci, 2009). Tầm quan trọng của độ nhấp nhô là tác động thay đổi độ rộng vùng cấm (Huang, Kang, & Yang, 2013). Chính vì vậy, sự phụ thuộc của độ nhấp nhô với áp suất và nhiệt độ trở nên quan trọng khi được sử dụng để tăng cường độ rộng vùng cấm, đặc biệt là với vật liệu bán dẫn như Si và Ge (Zhang et al., 2018). Do vậy, độ nhấp nhô của 4 mô hình penta-silicene (đường màu liền nét trên Hình 4d) được so sánh với mô hình silicene dạng tổ ong và vô định hình (đường gạch gạch và đường chấm chấm). Tác động rõ rệt của áp suất và nhiệt độ lên độ nhấp nhô được thể hiện: Giảm nhiệt độ sẽ làm tăng dao động nguyên tử quanh trục Oz còn giảm áp suất lại gây ảnh hưởng ngược lại. Kết quả này góp phần làm rõ khả năng ứng dụng thực nghiệm về tác động áp suất/nhiệt độ để điều khiển độ rộng vùng cấm của vật liệu silicene.



Hình 5. Hàm phân bố xuyên tâm của các mô hình penta-silicene (r_1 là vị trí đỉnh đầu tiên, r_2, r_3, r_4, r_5 là vị trí các đỉnh thứ cấp)

Một kết quả nữa để khẳng định tác động làm tăng cường cấu trúc tinh thể của quá trình làm lạnh được cho bởi Hình 5. Hàm phân bố xuyên tâm của các mô hình silicene thể hiện sự thay đổi độ cao các đỉnh đều ứng với cấu trúc vòng 5 (xem Bảng 1 để thấy sự so sánh vị trí các đỉnh của cấu trúc vòng 4, 5, 6). Chỉ riêng có đỉnh $r_4 = 1.81r_1$ của mô hình ở 82 GPa và 300K là không phù hợp cấu trúc của vòng 5. Đỉnh này được giải thích là do sự tồn tại cấu trúc vòng 3 ở các giao điểm của vòng 4-vòng 5 và cả ở các biên đa tinh thể.

Bảng 1. So sánh vị trí các khoảng cách giữa Si-Si của các dạng cấu trúc vòng

Cấu trúc	$r_{\text{Si-Si}}$			
	Khoảng cách thứ nhất	Khoảng cách thứ hai	Khoảng cách thứ ba	Khoảng cách thứ tư
Vòng 6 (tổ ong)	 $r = a_0$	 $r = 1.73 a_0$	 $r = 2 a_0$	 $r = 2.62 a_0$
Vòng 5	 $r = a_0$	 $r = 1.42 a_0$	 $r = 1.67 a_0$	 $r = 2 a_0$
Vòng 4	 $r = a_0$	 $r = 1.41 a_0$	 $r = 2 a_0$	 $r = 2.24 a_0$

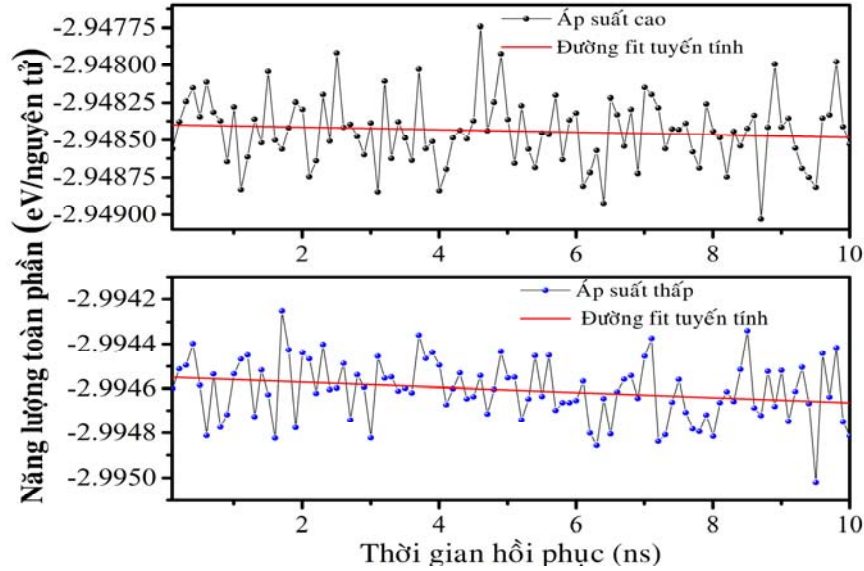
Bởi vì cấu trúc vòng 5 của silicene đã cho thấy nhiều bằng chứng là sự ổn định dần khi được làm lạnh, dữ liệu về phân bố số phối vị và số vòng liên kết ở Bảng 2 cũng khẳng định kết quả này ($Z = 3$ and 4 ứng với lai hóa sp^2 và sp^3 , số vòng $n = 5$). Tuy nhiên, các sai hỏng vẫn tồn tại. Trong đó, dạng sai hỏng vòng 6 to ra ổn định ở cấu trúc penta-silicene thu được khi nén với áp suất thấp. Dạng sai hỏng này có liên quan đến cấu trúc vòng 6 ban đầu khi quá trình chuyển pha chưa hoàn thành. Khi xét mô hình áp suất cao, rõ ràng là các cấu trúc vòng 6 bị triệt tiêu hầu hết nhưng sai hỏng vòng 4 lại tăng lên. Dạng cấu trúc vòng 4 đã được chứng minh là ưu thế hơn ở áp suất càng cao trong nghiên cứu (Huynh et al., 2019).

Bảng 2. Phân bố số phối vị và số vòng liên kết của các mô hình ở 1000K và 300K (Z là số phối vị, n là dạng vòng)

Z	Phân bố số phối vị				n	Phân bố vòng liên kết			
	1000K P cao	1000K P thấp	300K P cao	300K P thấp		1000K P cao	1000K P thấp	300K P cao	300K P thấp
2	0.0006	0.0037	0.0002	0.0005	3	0.03358	0.06391	0.0103	0.0153
3	0.6256	0.6559	0.6427	0.6592	4	0.14431	0.14657	0.0952	0.0508
4	0.3722	0.3397	0.3570	0.3401	5	0.9561	0.92161	0.9767	0.9799
5	0.0016	0.0007	0.0001	0.0002	6	0.00445	0.08241	0.0032	0.0223
					7	0.00014	0.001	0	0.0004

3.3. Sự ổn định nhiệt ở 300K

Sự ổn định nhiệt của các mô hình penta-silicene trong quá trình hồi phục trong thời gian dài ở cùng nhiệt độ 300K được cho bởi đồ thị năng lượng – thời gian ở Hình 5.

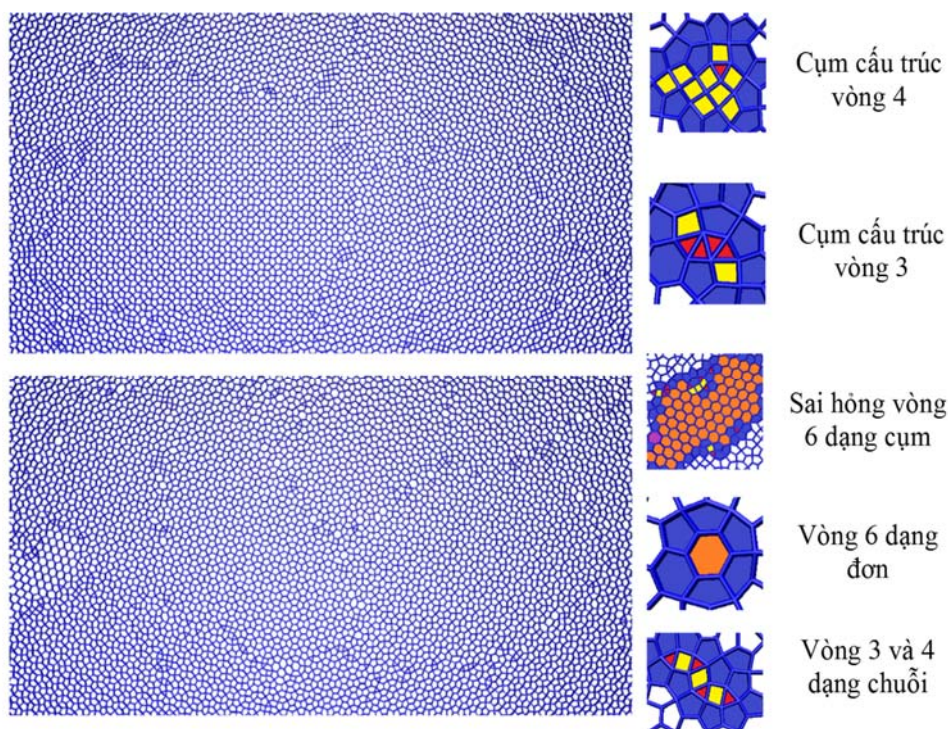


Hình 5. Sự phụ thuộc thời gian của năng lượng hệ trong quá trình hồi phục

Bảng 3. So sánh sự thay đổi của số vòng liên kết khi hồi phục

Mô hình áp suất cao ở 300K					Mô hình áp suất thấp ở 300K				
n	Chưa hồi phục	Hồi phục t = 1ns	Hồi phục t = 3ns	Hồi phục t = 5ns	n	Chưa hồi phục	Hồi phục t = 1ns	Hồi phục t = 3ns	Hồi phục t = 5ns
3	0.0083	0.009	0.0092	0.0096	3	0.0188	0.0201	0.02	0.0153
4	0.0992	0.096	0.0916	0.0961	4	0.0556	0.0515	0.0525	0.0508
5	0.9759	0.9767	0.9776	0.9755	5	0.9793	0.979	0.9796	0.9799
6	0.0029	0.0033	0.0045	0.0042	6	0.0217	0.022	0.021	0.0223

Chúng ta dễ dàng nhận ra sự dao động của năng lượng trong quá trình hồi phục, do đó hai đường fit tuyến tính được sử dụng để đánh giá xu hướng chung của năng lượng hệ theo thời gian. Ở áp suất cao, đường tuyến tính gần như không thay đổi trong suốt thời gian hồi phục. Mặt khác, đường tuyến tính lại có xu hướng giảm đi rất chậm ở áp suất thấp. Điều đó thể hiện mô hình có độ nén thấp không ổn định so với mô hình nén ở áp suất cao. Tuy vậy, sự suy giảm này rất chậm vì thế không có sự thay đổi nào về cấu trúc được tìm ra trong quá trình ủ nhiệt này (ngược lại với vật liệu vô định hình ở mật độ thấp sẽ chuyển dần về dạng tinh thể).



Hình 6. Biểu diễn dạng thù hình 2 chiều của penta-silicene và các dạng sai hỏng đặc trưng ở áp suất cao (trên) và áp suất thấp (dưới)

Theo như số liệu phân tích vòng liên kết ở Bảng 3 và quan sát biểu diễn hai chiều ở Hình 6, kết luận về tính ổn định của penta-silicene cho thấy rằng mô hình sẽ có dạng đồng nhất với điều kiện áp suất tương đối cao (kết quả mô phỏng thấp nhất ở 16GPa). Điều này đã chứng thực dạng thù hình mới của pha hai chiều trong nhóm vật liệu Si. Ngoài ra, dạng sai hỏng trong penta-silicene có thể được điều khiển qua thay đổi áp suất: (i) Sai hỏng bậc 6 dạng đơn và dạng cụm có thể thu được ở điều kiện áp suất thấp do quá trình chuyển pha vô định hình – penta-silicene chưa hoàn thiện; (ii) Sai hỏng vòng 4 và cả vòng 3 sẽ thu được ở áp suất cao do ưu thế của lai hóa sp^3 ứng với số phối vị cao ở vùng áp suất/nhiệt độ cao. Các nghiên cứu về tác động sai hỏng lên cấu trúc vùng năng lượng của penta-silicene còn hạn chế và hầu hết các tính toán DFT đều mới chỉ thực hiện với cấu trúc vòng 5 dạng “Cairo-tiling” hoàn hảo (Ding, & Wang, 2015; Sun, Mukherjee, & Singh, 2016; Xu et al., 2015). Vì thế, các tính toán về sai hỏng của nghiên cứu này có thể được áp dụng và đánh giá bởi các nghiên cứu lượng tử trong tương lai.

4. Kết luận

Thông qua việc tính toán bằng phương pháp mô phỏng MD với thể tương tác SW, tác động của quá trình làm lạnh và sự ổn định nhiệt của mô hình silicene ở hai cấp độ nén khác nhau đã được làm rõ. Các kết quả quan trọng được trình bày như sau:

- Chúng tôi đã chỉ ra rằng nhiệt dung riêng của mô hình ở áp suất cao thể hiện sự tăng bất thường khi làm lạnh tương tự như ở trường hợp của băng đá ở mật độ cao. Mối quan hệ không tuyến tính của áp suất và nhiệt độ cũng được phân tích và so sánh với các vật liệu khác.
- Pha tinh thể dạng vòng 5 của penta-silicene sau quá trình làm lạnh và ủ nhiệt đã đạt trạng thái trật tự tốt hơn hẳn, khoảng cách liên kết Si-Si và độ nhấp nhô của dạng lưới silicene ở trạng thái áp suất cao được xác định.
- Nhiều kết quả cho thấy tác động nén đã làm giảm khoảng cách liên kết nguyên tử và làm tăng cường độ nhấp nhô của mô hình hai chiều quanh trục z .
- Dạng cấu trúc vòng 5 penta-silicene vẫn còn tồn tại các dạng sai hỏng phụ thuộc nhiều vào điều kiện nén: Dạng sai hỏng vòng 6 (dạng đơn hoặc cụm) được tìm thấy nhiều ở áp suất nén thấp còn dạng sai hỏng vòng tam giác và vòng vuông được tìm thấy ở cả hai điều kiện.
- Kết quả nghiên cứu cũng đã đề xuất sự ổn định của cấu trúc penta-silicene ở điều kiện nhiệt độ thấp. Điều đó có ý nghĩa trong việc chế tạo vật liệu này trong thực tế với điều kiện áp suất và nhiệt độ có thể đạt được. Đây là cơ sở để phát triển dạng vật liệu mới này trong khoa học và kỹ thuật.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Kết quả nghiên cứu được Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia tài trợ qua đề tài mã số 103.02.2016.88.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bolmato, D., Brazhkin, V.V., & Trachenko, K. (2013). Thermodynamic behaviour of supercritical matter. *Nat. Commun.* 4, 2331.
- Corsini, N. R. C., Zhang, Y., Little, W. R.,..., & Sapekin, A. (2015). Pressure-induced amorphization and a new high density amorphous metallic phase in matrix-free Ge nanoparticles. *Nano Lett.* 15, 7334-7340.
- Cranford, S.W. (2016). When is 6 less than 5? Penta-to hexa-graphene transition. *Carbon* 96, 421-428.
- Deb, S. K., Wilding, M., Somayazulu, M., & McMillan, P. F. (2001). Pressure-induced amorphization and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon. *Nature* 414, 528.

- Ding, Y., & Wang, Y. (2015). Hydrogen-induced stabilization and tunable electronic structures of penta-silicene: a computational study. *J. Mat. Chem. C* 3, 11341-11348.
- Caupin, F. (2015). Escaping the no man's land: Recent experiments on metastable liquid water. *J. Non. Cryst. Sol.* 407, 441-448.
- Gao, J., & Zhao, J. (2012). Initial geometries, interaction mechanism and high stability of silicene on Ag (111) surface. *Sci. Rep.* 2, 861.
- Gao, Z., Giovambattista, N., & Sahin O. (2018). Phase Diagram of Water Confined by Graphene. *Sci. Rep.* 8, 6228.
- Huang, S., Kang, W., & Yang L. (2013). Electronic structure and quasiparticle bandgap of silicene structures. *Appl. Phys. Lett.* 102, 133106.
- Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. (1996). VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* 14, 33-38.
- Huynh Anh Huy, Nguyen Truong Long, Truong Quoc Tuan, Nguyen Lem Thuy Duong , Ong Kim Le, Nguyen Hoang Giang, & Vo Van Hoang (2019). Novel pressure-induced topological phase transitions of supercooled liquid and amorphous silicene. *J. Phys.: Condens. Matter*, 31(9), 095403.
- Johnston, J. C., Phippen, S., & Molinero, V. (2011). A Single-Component Silicon Quasicrystal. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 384-388.
- Jose, D., & Datta, A. (2011). Structures and electronic properties of silicene clusters: a promising material for FET and hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 7304-7311.
- Kara, A., Enriquez, H., Seitsonen, A. P., Lew Yan Voon L. C., Vizzini, S., Aufray, B., & Oughaddou, H. (2012). A review on silicene—new candidate for electronics. *Surf. Sci. Rep.* 67, 1-18.
- Köster, A., Mausbach, P., Vrabec, J. (2017). Premelting, solid-fluid equilibria, and thermodynamic properties in the high density region based on the Lennard-Jones potential. *J. Chem. Phys.* 147, 144502.
- Lay, G. L. (2015). 2D materials: silicene transistors. *Nat. Nanotechnol.* 10, 202-203.
- Le Roux S., & Petkov V. (2010). ISAACS—interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *J. Appl. Cryst.* 43, 181-185.
- Liu, C., Feng, W., & Yao, Y. (2011). Quantum spin Hall effect in silicene and two-dimensional germanium. *Phys. Rev. Lett.* 107, 076802.
- Liu, H., Gao, J., & Zhao, J. (2014). Silicene on substrates: interaction mechanism and growth behavior. *J. Phys.: Conf. Ser.* 491, 012007.
- Ma, F., Zheng, H. B., Sun, Y. J., Yang, D., Xu K. W., & Paul, K. Chu (2012). Strain effect on lattice vibration, heat capacity, and thermal conductivity of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 101, 111904.
- Mas-Ballesté R., Gómez-Navarro C., Gómez-Herrero J., & Zamora F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* 3, 20-30.
- Mcmillan, P. F., Wilson, M., Daisenberger, D., & Machon, D. (2005). A density-driven phase transition between semiconducting and metallic polyamorphs of silicon. *Nat. Mater.* 4, 680.

- Morsali, A., Beyramabadi, S. A., Vahidi, S. H., Chegini, H., Beyzaie, N. (2014). A molecular dynamics study on the role of attractive and repulsive forces in isobaric heat capacity and sound velocity of sub- and supercritical dense fluids. *J. Supercrit. Fluids*, 95, 628-634.
- Nguyen Truong Long, Huynh Anh Huy, Truong Quoc Tuan, Ong Kim Le, Nguyen Hoang Giang, & Vo Van Hoang (2018). Crystallization of supercooled liquid and amorphous silicene. *J. Non. Cryst. Sol.* 487, 87-95.
- Oughaddou, H. (2015). Silicene, a promising new 2D material. *Prog. Surf. Sci.* 90, 46-83.
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1-19.
- Rachel, S., & Ezawa, M. (2014). Giant magnetoresistance and perfect spin filter in silicene, germanene, and stanene. *Phys. Rev. B* 89, 195303.
- Raju, M., Duin, A., & Ihme, M. (2018). Phase transitions of ordered ice in graphene nanocapillaries and carbon nanotubes. *Sci. Rep.* 8, 3851.
- Shanavas, K. V., Pandey, K. K., Garg, N., & Sharma, S. M. (2012). Computer simulations of crystallization kinetics in amorphous silicon under pressure. *J. Appl. Phys.* 111, 063509.
- Stillinger, F. H., Weber, T. A. (1985). Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* 31, 5262.
- Sun, H., Mukherjee, S., & Singh, C. V. (2016). Mechanical properties of monolayer pentagraphene and phagraphene: a first-principles study. *Phys.Chem. Chem.Phys.* 18, 26736.
- Topsakal, M., Akturk, E., Sahin, H. & Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.* 102, 236804.
- Vasisht, V.V., Saw, S., & Sastry, S. (2011). Liquid–liquid critical point in supercooled silicon. *Nat. Phys.* 7, 549-553.
- Vogt, P., Padova, P. D., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M.C., Resta, A., Ealet, B., & Lay, G.L (2012). Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.* 108, 155501.
- Vo Van Hoang, & Huynh Thi Cam Mi (2014). Free-standing silicene obtained by cooling from 2D liquid Si: structure and thermodynamic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 495303.
- Vo Van Hoang, & Nguyen Truong Long (2016). Amorphous silicene—a view from molecular dynamics simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 195401.
- Xu, W., Zhang, G., & Li, B. (2015). Thermal conductivity of penta-graphene from molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* 143, 154703.
- Xu, X., Zhuang, J., Du, Y., Eilers, S., Peleckis, G., Yeoh, W., Wang, X., Dou, S., Xue, K., & Wu, K. (2014). *Inter. Conf. on Nanosci. and Nanotech ICONN* (pp.28-30). Adelaide: Proc. of the IEEE.
- Zhang, P., Yang, X., Wu W.,..., & Ye H. (2018). Two-dimensional penta-Sn₃H₂ monolayer for nanoelectronics and photocatalytic water splitting: a first-principles study. *RSC Adv.* 8, 11799.
- Zhao, J., Liu, H., Yu, Z., Quhe, R., Zhou, S., Wang, Y., Liu, C.C., Zhong, H., Han, N., Lu, J., Yao, Y., & Wu, K. (2016). Rise of silicene: A competitive 2D material. *Prog. Mater Sci.* 83, 24-151.
- Zheng, M., Takei, K., Hsia, B.,..., & Javey, A. (2010). Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene. *Appl. Phys. Lett.* 96, 063110.

**A MOLECULAR DYNAMICS STUDY
OF THE COOLING EFFECT AND THERMAL STABILITY
ON MONOLAYER OF PENTA-SILICENE**

**Huynh Anh Huy^{1*}, Nguyen Truong Long¹, Truong Quoc Tuan²,
Le Thi Phuc Loc², Ong Kim Le², Nguyen Hoang Giang^{3,4}, Vo Van Hoang⁵**

¹Department of Physics – School of Education, Can Tho University, Can Tho City, Vietnam

²Department of Physics – Faculty of Natural Sci., Can Tho University, Can Tho, Vietnam

³Computational Physics Lab– HCM City University of Technology, VNU-HCM, Vietnam

⁴Computational Materials Physics Research Group – Advanced Institute of Materials Science,
Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁵Faculty of Applied Sciences – Ton Duc Thang University, Vietnam

*Corresponding author: Huynh Anh Huy – Email: hahuy@ctu.edu.vn

Received: February 19, 2019; Revised: March 25, 2019; Accepted: April 11, 2019

ABSTRACT

This paper investigates the cooling effect and thermal stability of novel 2D pentagonal symmetry of Si (penta-silicene) via molecular dynamics (MD) simulation method. Penta-silicene models are obtained through density-driven transition from amorphous phase. In order to survey the cooling effect of penta-silicene, similar cooling processes from 1000K to 300K were applied. Evolutions of structural and thermodynamic behaviors are found including total energy, radial distribution function (RDF), interatomic distance, and ring and bond-angle distributions. Thermal stability of penta-silicene models at 300K was verified by relaxation along with different defects depending on the degree of model compression. The result provided new insights into the regime of high-density phase in 2D materials.

Keywords: penta-silicene, cooling effect, thermal stability, high density phase.