Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 130, Số 1C, 139–147, 2021

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

QUÁ TRÌNH CHUYỂN PHA PHI CÂN BẰNG CỦA VẬT LIỆU HAI CHIỀU PENTA-GRAPHENE

Nguyễn Thị Bảo Trang[1,2], Lê Hoàng Nhân[1], Trương Quốc Tuấn[1], Trúc Anh Nguyễn[3], Đặng Minh Triết[4]*

[1] Khoa Khoa Học Tự Nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3/2, Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam
[2] Phổ thông Cao đẳng FPT Polytechnic Cần Thơ, 288 Nguyễn Văn Linh, Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam
[3] Khoa Khoa Học Cơ Bản, Trường Đại học Kỹ thuật – Công nghệ Cần Thơ, 256 Nguyễn Văn Cừ, Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam
[4]Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3/2, Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Minh Triết Đặng <dmtriet@ctu.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 01-06-2021; Ngày chấp nhận đăng: 03-07-2021*)

Tóm tắt. Graphene đã được chứng minh là vật liệu mang tính đột phá cho ngành vật liệu bán dẫn. Tuy nhiên, với độ rộng vùng cấm gần như bằng không, graphene có những hạn chế nhất định khi được ứng dụng để chế tạo linh kiện điện tử. Các nghiên cứu gần đây cho thấy penta-graphene với độ rộng vùng cấm 2,2–4,3 eV và độ bền cơ – nhiệt cao có thể dung hòa nhược điểm của graphene. Tuy nhiên, khi bị nung nóng, penta-graphene có thể chuyển từ cấu trúc vòng 5 điển hình sang cấu trúc vòng 6 của graphene, nhưng điều kiện cụ thể để quá trình chuyển pha này hình thành vẫn chưa được nghiên cứu chi tiết. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ nung đến tính chất nhiệt động phi cân bằng của penta-graphene bằng phương pháp mô phỏng động học phân tử. Ở tốc độ nung lớn, penta-graphene sẽ dần chuyển sang graphene mà không có điểm chuyển pha rõ nét. Tuy nhiên, nếu penta-graphene được nung rất chậm, quá trình chuyển pha từ penta-graphene sang graphene là quá trình chuyển pha loại I với sự gián đoạn của thông số nhiệt động tại điểm chuyển pha. Kết quả này sẽ góp phần bổ sung các thông số kỹ thuật quan trọng trong việc ứng dụng vật liệu penta-graphene để chế tạo các linh kiện quang – điện tử trong tương lai.

Từ khóa: graphene, penta-graphene, chuyển pha phi cân bằng, mô phỏng động học phân tử

Non-equilibrium phase transition of two-dimensional penta-graphene

Nguyen Thi Bao Trang[1,2], Le Hoang Nhan[1], Truong Quoc Tuan[1], Truc Anh Nguyen[3], Dang Minh Triet[4]*

[1] College of Natural Sciences, Can Tho University, 3/2 St., Ninh Kieu, Can Tho, Viet Nam
[2] FPT Polytechnic Can Tho, 288 Nguyen Van Linh St., Ninh Kieu, Can Tho, Viet Nam
[3] Faculty of Basic Sciences, Can Tho University of Technology, 256 Nguyen Van Cu St., Ninh Kieu, Can Tho, Viet Nam
[4] School of Education, Can Tho University, 3/2 St., Ninh Kieu, Can Tho, Viet Nam

* Correspondence to Minh Triet Dang <dmtriet@ctu.edu.vn>
(*Received: 01 June 2021; Accepted: 03 July 2021*)

Abstract. Graphene has received enormous attention in the semiconductor industry during the last two decades. However, since graphene is a gapless semiconductor, it has critical challenges to be engineered into semiconductor devices. Recent reports have shown that penta-graphene stands out as a promising semiconductor candidate with an electronic bandgap between 2.2 and 4.3 eV; thus, it can surmount graphene's obstacles. However, when being heated, penta-graphene can transform its configurations from pentagonal lattices to hexagonal graphene-like heterostructures, resulting in a significant electronic modification. In this paper, we investigate the effect of heating rates on the non-equilibrium phase transition of a two-dimensional penta-graphene by using molecular dynamic simulations. We have shown that, with a fast-heating process, penta-graphene naturally transforms to graphene without a clear phase separation point. Nevertheless, with a sufficiently slow heating protocol, this transition is a first-order phase transition from a pentagonal to a more stable hexagonal configuration. These results provide the possibility to implement penta-graphene in future optoelectronic devices.

Keywords: graphene, penta-graphene, non-equilibrium phase transition, molecular dynamic simulations

1 Đặt vấn đề

Kể từ khi được giới thiệu vào năm 2004, graphene đã tạo nên một bước đột phá cho vật liệu bán dẫn và được dự đoán sẽ mở ra kỷ nguyên mới cho ngành khoa học vật liệu hai chiều (2D) [1, 2]. Graphene có những đặc tính cơ, nhiệt, quang vượt trội hơn các loại vật liệu khác, cùng với giá thành cạnh tranh, hứa hẹn nhiều tiềm năng trong việc chế tạo các linh kiện quang – điện tử và lưu trữ năng lượng… Tuy nhiên, hạn chế cơ bản của graphene trong lĩnh vực này là graphene có độ rộng vùng cấm (band gap) bằng không dẫn đến việc điều khiển sự đóng mở trạng thái điện tử gặp không ít khó khăn. Chính vì thế, việc nghiên cứu tìm kiếm nguồn vật liệu mới có những đặc tính giống graphene nhưng lại có thể điều khiển được độ rộng vùng cấm là hết sức cần thiết.

Năm 2014, Zhang và cs. đã trích xuất thành công carbon-T12 để đề xuất mô hình vật liệu penta-graphene [3, 4]. Penta-graphene là vật liệu có độ rộng vùng cấm gián tiếp nội tại dao động từ 2,2 đến 4,3 eV [3, 5, 6], dễ dàng điều khiển các quá trình đóng mở trạng thái truyền dẫn của linh kiện điện tử. Hơn nữa, penta-graphene có độ bền cơ – nhiệt học cao lên đến 1000 K [3, 7, 8], dễ dàng đáp ứng các điều kiện khắc nghiệt của các siêu máy tính vận hành ở trạng thái đa luồng trong một thời gian rất dài. Penta-graphene có độ bền nhiệt cao. Trong quá trình nung nóng, tốc độ nung có ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc và tính chất nhiệt động của vật liệu. Tuy nhiên, việc nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ nung nóng đến quá trình chuyển pha của loại vật liệu này chưa được tiến hành chi tiết.

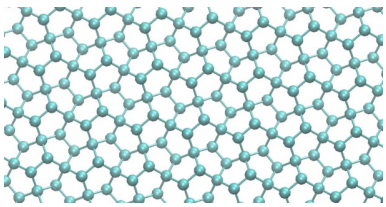
Lý thuyết chuyển pha cho thấy rằng, trong quá trình nung nóng toàn cục, ở phạm vi chịu nhiệt thích hợp, nếu tốc độ nung nóng lớn, vật liệu có thể biến dạng đồng nhất do các phân tử vật chất chuyển động nhiệt nhanh, hình thái học của cả khối vật liệu sẽ biến đổi đồng thời; vật liệu có thể chuyển pha mà không xuất hiện điểm chuyển pha T_g rõ nét. Tuy nhiên, nếu tốc độ nung nóng rất nhỏ, các phân tử vật liệu có thể bị giam cầm bởi các phân tử lân cận của nó. Các thông số vi mô có thể không thay đổi nhiều trong một khoảng nhiệt độ nhất định, sau đó đột ngột thay đổi cấu trúc, dẫn đến sự gián đoạn của các thông số nhiệt động này tại điểm chuyển pha. Vật rắn có thể chuyển từ trạng thái tinh thể này sang trạng thái tinh thể khác hoặc từ trạng thái tinh thể sang trạng thái vô định hình. Sự chuyển pha này, nếu xuất hiện, có thể dẫn đến quá trình chuyển pha loại I trong nhiệt động lực học, tương tự như sự chuyển pha giữa trạng thái khí và lỏng với sự xuất hiện của các cấu trúc dị thể trong nội tại vật rắn (tương tự như sự chuyển pha của vật liệu vô định hình) [9-11]. Cranford [12] đã chỉ ra rằng vật liệu penta-graphene có thể chuyển pha tại điểm tới hạn T ≈ 600 K bằng việc thiết lập quá trình chuyển đổi cấu trúc từ penta-graphene sang

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

graphene. Tuy nhiên, các cấu trúc dị thể hình thành trong giai đoạn chuyển tiếp vẫn chưa được đề cập cụ thể. Trong nghiên cứu này, bằng phương pháp động lực học phân tử với kích thước mẫu đảm bảo tính thống kê, chúng tôi đã khảo sát chi tiết quá trình chuyển pha của vật liệu penta-graphene hai chiều thông qua việc so sánh trực tiếp giữa cấu trúc dị thể và các giản đồ enthalpy, nhiệt dung riêng, hệ số dẫn nhiệt và thông số nhiệt động Lindemann; từ đó làm rõ bản chất của quá trình chuyển pha phi cân bằng của loại vật liệu quan trọng này.

2 Mô hình tính toán

Mô hình vật liệu hai chiều penta-graphene trong nghiên cứu này được xây dựng bằng phương pháp động lực học phân tử (MD) với thế năng tương tác Tersoff. Để đảm bảo độ tin cậy thống kê khi khảo sát tính chất nhiệt động lực học cũng như cấu trúc dị thể của vật liệu penta-graphene trong quá trình chuyển pha, chúng tôi áp dụng điều kiện biên cứng với 10800 nguyên tử carbon. Cụ thể, sau khi mô hình penta-graphene được thiết lập, chúng tôi tiến hành hồi phục mẫu ở 50 K sau 10^5 bước MD để đạt trạng thái cân bằng ở chế độ cân bằng đẳng nhiệt đẳng áp (NPT) (Hình 1) và giữ chế độ này trong suốt quá trình tính toán. Hệ mô phỏng được nung đến 7000 K với năm tốc độ nung tương ứng là λ_1 = 0,025, λ_2 = 2,5, λ_3 = 25, λ_4 = 100 và λ_5 = 250 K/ps, để khảo sát sự chuyển pha. Với mỗi bước thời gian nung (time-step) là 1 femto giây, tổng thời gian nung tương ứng với mỗi tốc độ lần lượt là 278000, 2780, 278, 69,5 và 27,8 ps. Quá trình mô phỏng được thực hiện với phần mềm LAMMPS [13]. Sau khi quá trình nung kết thúc, các dữ liệu số



Hình 1. Một phần mô hình tinh thể penta-graphene ở 50 K với cấu trúc vòng 5 điển hình

sẽ được xử lý để khảo sát sự thay đổi của enthalpy, tỷ số Lindemann, nhiệt dung riêng và hệ số dẫn nhiệt theo nhiệt độ cùng với việc phân tích các cấu hình vi mô ở một số điểm nhiệt độ điển hình của vật liệu hai chiều penta-graphene.

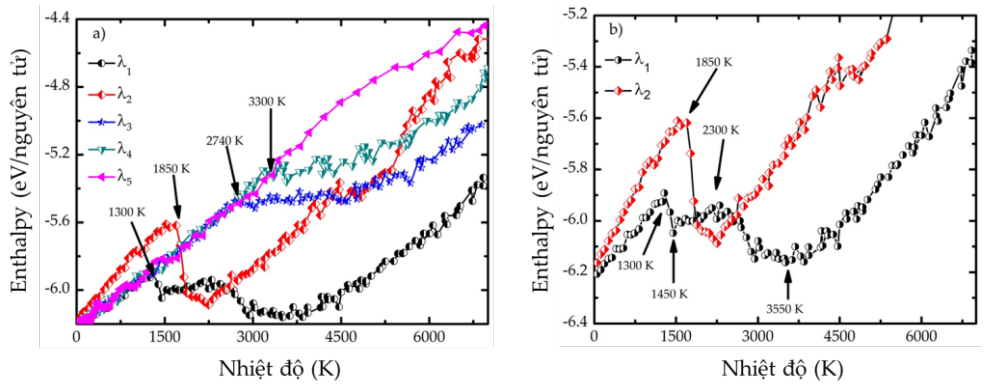
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Sự phụ thuộc của enthalpy vào nhiệt độ

Quá trình chuyển pha của vật liệu penta-graphene được thể hiện qua sự thay đổi enthalpy của hệ (Hình 2). Nếu nội năng bao gồm tổng động năng và thế năng tương tác của các nguyên tử thì enthalpy là hàm của nội năng và phụ thuộc vào sự thay đổi entropy cũng như áp suất của hệ theo phương trình $dH = T \times dS = \delta Q$. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện quá trình nung nóng ở áp suất hầu như không đổi; độ biến thiên enthalpy của hệ có giá trị bằng lượng nhiệt mà hệ nhận và sự biến thiên của enthalpy đồng nghĩa sự biến đổi của entropy hay thông số trật tự của hệ.

Quan sát Hình 2 có thể thấy, enthalpy có giá trị giảm đột ngột tại các điểm nhiệt độ nhất định với các tốc độ nung khác nhau; điểm nhiệt độ này là nhiệt độ chuyển pha T_g. Cụ thể, nhiệt độ chuyển pha T_g tăng theo tốc độ nung từ λ_1 đến λ_4 tương ứng với các nhiệt độ 1300, 1850, 2740 và 3300 K. Điều này khá tương đồng với nghiên cứu trước đây về sự chuyển đổi penta-graphene sang hexa-graphene [12] ở khoảng 2000–4100 K. Riêng với tốc độ nung nhanh nhất, λ_5, thì không xuất hiện quá trình chuyển pha; enthalpy hầu như đồng biến với nhiệt độ trên toàn khoảng nhiệt độ khảo sát. Đặc biệt, ở tốc độ nung chậm nhất, λ_1, đường cong enthalpy bị gãy khúc nhiều lần tại 1300, 1450, 2300 và 3550 K, cho thấy sự không đồng nhất về mặt cấu trúc của vật liệu, thể hiện sự tồn tại đồng thời của các trạng thái năng lượng con. Hơn nữa, điều này cho thấy mức độ linh động cần thiết của các nguyên tử carbon để phá vỡ cấu trúc và hình thành các liên kết mới; tương ứng chính là sự chuyển thể penta-graphene sang các thù hình khác của carbon.

DOI: 10.26459/hueunijns.v130i1C.6296



Hình 2. Sự phụ thuộc của enthalpy vào nhiệt độ với năm tốc độ nung khác nhau (a) và sự biến thiên enthalpy với riêng hai tốc độ nung nhỏ nhất (b)

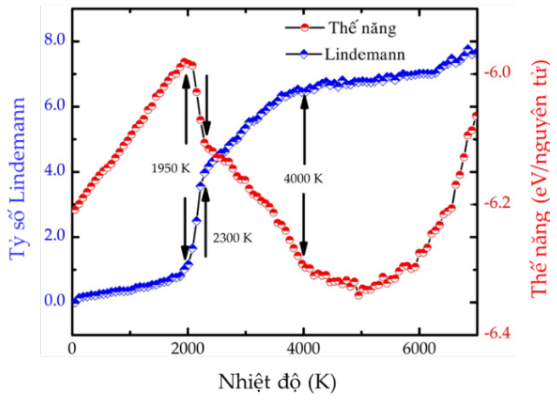
3.2 Sự thay đổi của tỷ số Lindemann theo nhiệt độ

Ngoài sự biến đổi thông số trật tự qua entropy, quá trình chuyển pha của penta-graphene còn thể hiện qua sự thăng giáng của động năng chuyển động nhiệt của các phân tử bị giam cầm trong các hố thế của các phân tử lân cận [14]. Cụ thể, quá trình chuyển pha ở trạng thái rắn xảy ra khi trung bình bình phương độ dịch chuyển của các phân tử hay còn được gọi là tỷ số Lindemann được tính theo biểu thức

$$\delta_i = \frac{\left\langle \Delta r_i^2 \right\rangle^{1/2}}{\left\langle r \right\rangle},$$

vượt một giá trị ngưỡng nhất định [15]. Hãy tưởng tượng rằng, ở điều kiện lý tưởng (khi chưa có sự chuyển pha), các phân tử trong tinh thể rắn penta-graphene sẽ chuyển động nhiệt không ngừng tại các vị trí nút mạng của chúng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tấm penta-graphene tăng dần, các phân tử carbon sẽ tạo ra các rào thế, giam cầm chính các phân tử carbon bên trong. Trạng thái chuyển pha hình thành khi các phân tử carbon thoát ra khỏi rào thế của các phân tử lân cận, tương ứng với sự tăng đột ngột của tỷ số Lindemann.

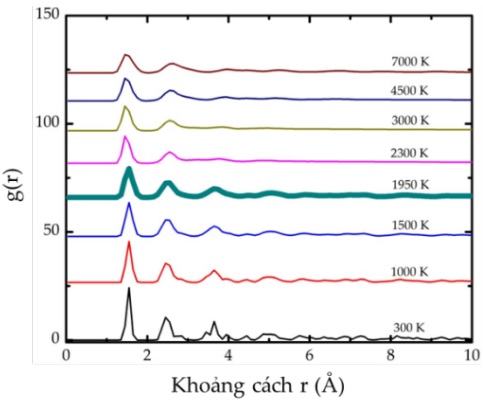
Hình 3 biểu diễn sự phụ thuộc của thế năng vào nhiệt độ trên mỗi nguyên tử (tổng năng lượng tương tác giữa các nguyên tử trong mô hình tính trung bình cho mỗi nguyên tử) và tỷ số Lindemann với tốc độ nung λ_2. Ở vùng nhiệt độ thấp $T < T_g$, thế năng và tỷ số Lindemann phụ thuộc tuyến tính vào nhiệt độ. Đây là giai đoạn mà nguyên tử bắt đầu chuyển động tự do và xác suất va chạm nhỏ dẫn đến trung bình bình phương độ dịch chuyển tăng dần khi nhiệt độ tăng. Tại vị trí mà đường biểu diễn thế năng cũng như tỷ số Lindemann bắt đầu thay đổi phi tuyến theo nhiệt độ, tương ứng với nhiệt độ chuyển pha T_g = 1950 K, tỷ số Lindemann thể hiện sự thay đổi rõ nét theo nhiệt độ. Từ T_g đến 2300 K, thế năng tương tác phân tử giảm mạnh, đồng thời tỷ số Lindemann tăng nhanh, đồng nghĩa với tương tác giữa các phân tử carbon yếu đi, tạo điều kiện cho các phân tử carbon có thể thoát ra khỏi hàng rào thế của chúng. Ở khoảng 2300–4000 K, tương tự giản đồ enthalpy, đường cong thế năng lại tiếp tục bị gãy khúc lần hai và giảm tuyến tính nhưng ít hơn so với giai đoạn từ T_g đến 2300



Hình 3. Đồ thị thế năng và tỷ số Lindemann

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

K; cũng tương tự thì tỷ số Lindemann cũng tăng tuyến tính nhưng ít hơn giai đoạn trước. Điều này cho phép dự đoán rằng vật chất có thể đã chuyển sang dạng lỏng nhưng có sự đồng nhất khá cao về mặt cấu trúc. Để cụ thể hóa các dự đoán trên, chúng tôi tiến hành khảo sát sự thay đổi về cấu trúc qua hàm phân bố xuyên tâm ở Hình 4. Ở 300 K, vật liệu penta-graphene vẫn còn giữ cấu trúc ngũ giác điển hình và hàm phân bố xuyên tâm thể hiện các đỉnh nhọn rõ nét của tinh thể. Tuy nhiên, khi nhiệt độ càng cao, số đỉnh của hàm phân bố xuyên tâm giảm dần; đường cong phân bố càng mịn dần, đồng nghĩa với cấu trúc mô hình bị thay đổi và chuyển sang trạng thái vô định hình. Tại điểm T_g = 1950 K, đồ thị hàm phân bố xuyên tâm có sự thay đổi rõ rệt so với hai khoảng nhiệt độ lân cận. Từ 2300 K trở đi, hàm phân bố xuyên tâm khá trơn tru, cho thấy tấm penta-graphene đã chuyển sang trạng thái vô định hình rõ nét.

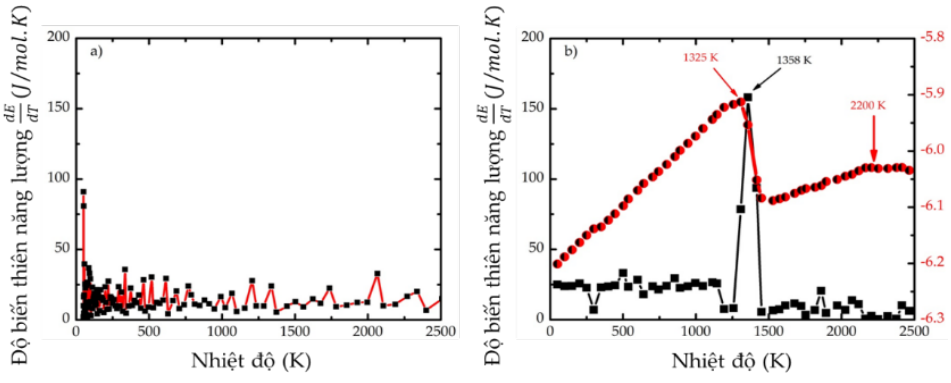


Hình 4. Sự thay đổi của hàm phân bố xuyên tâm theo nhiệt độ với tốc độ nung λ_2

3.3 Sự gián đoạn của năng lượng toàn phần theo nhiệt độ

Để hiểu cụ thể hơn về sự biến thiên năng lượng của hệ (bao gồm entropy và động năng chuyển động nhiệt) theo nhiệt độ và tốc độ nung, chúng tôi khảo sát sự thay đổi năng lượng toàn phần của hệ $\frac{dE}{dT}$ theo nhiệt độ (Hình 5). Ở Hình 5a, ứng với tốc độ nung lớn nhất, λ_5, độ biến thiên năng lượng theo nhiệt độ hầu như không đổi. Tuy nhiên, ở tốc độ nung nhỏ nhất, λ_1, (Hình 5b), độ biến thiên năng lượng của hệ có ba giai đoạn:

Ở giai đoạn một, dưới T_g (dưới 1250 K), độ biến thiên năng lượng toàn phần $\frac{dE}{dT}$ ứng với hai tốc độ nung gần như không đổi và có giá trị trung bình vào khoảng 24,5 J·mol^{-1}·K^{-1}. Trong giai đoạn hai, ở khoảng nhiệt độ chuyển pha T_g (khoảng từ 1250 đến 1500 K), thế năng có sự thay đổi đột ngột; độ biến thiên năng lượng hệ thể hiện sự tăng vọt với giá trị khoảng 158 J·mol^{-1}·K^{-1} từ 1250 đến 1358 K và trong khoảng 1358–1500 K thì lại giảm đột ngột về gần giá trị 0. Trong khoảng nhiệt độ này, chuyển động nhiệt của các nguyên tử trong mạng là rất lớn; điều này cho phép dự đoán có sự thay đổi rất lớn về mặt cấu trúc vật liệu. Ở giai đoạn ba (từ 1500 đến 2200 K), thế năng trên mỗi nguyên tử lại tiếp tục tăng tuyến tính theo nhiệt độ nhưng tăng chậm hơn so với giai đoạn một và năng lượng toàn phần của hệ ở giai đoạn này cũng có giá trị



Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc độ biến thiên năng lượng $\frac{dE}{dT}$ với tốc độ lớn nhất λ_5 (a) và với tốc độ nung nhỏ nhất λ_1 (b) Sự thay đổi của hệ số dẫn nhiệt

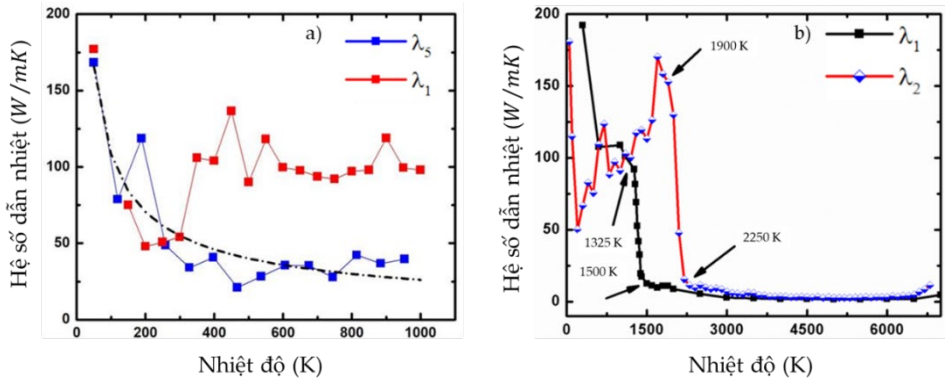
hầu như không đổi ($\frac{dE}{dT} \approx 7{,}3$ J·mol^{-1}·K^{-1}). Từ 2200 K trở đi, thế năng và năng lượng toàn phần của hệ hầu như không thay đổi, cho thấy từ nhiệt độ này cấu trúc vật liệu thay đổi không đáng kể. Nhiệt độ chuyển pha đo được ở phép đo thế năng, độ biến thiên năng lượng toàn phần $\frac{dE}{dT}$ và enthalpy gần trùng khớp nhau, lần lượt là 1325, 1358 và 1300 K.

3.4 Sự thay đổi của hệ số dẫn nhiệt

Hệ số dẫn nhiệt là một trong những thông số quan trọng góp phần vào việc thiết kế và đánh giá các thiết bị điện tử, đặc biệt là trong lĩnh vực điện tử nano và quang nano. Để giảm sai hỏng và tăng thời gian sử dụng của thiết bị, hệ số dẫn nhiệt lớn sẽ giúp việc tản nhiệt của thiết bị điện tử diễn ra tốt hơn. Tuy nhiên, hệ số dẫn nhiệt nhỏ sẽ giúp thiết bị nhạy với các thay đổi nhiệt – điện của thiết bị điện tử. Theo các nghiên cứu lý thuyết trước đây, hệ số dẫn nhiệt của penta-graphene ở nhiệt độ phòng vào khoảng 167 W·m^{-1}·K^{-1}, thấp hơn nhiều so với của graphene (4000 W·m^{-1}·K^{-1}) hay khoảng 3000–5000 W·m^{-1}·K^{-1} [16, 17]. Như vậy, rõ ràng ta có thể thấy độ nhạy ưu việt của penta-graphene so với graphene. Theo Wu và cs. [16], hệ số nhiệt tuân theo hàm Green-Kubo, được mô tả theo phương trình

$$\kappa = \sum_{k,p} c(k,p) v^2(k,v) e^{-\frac{t}{\tau(k,p)}}.$$

Hình 6 trình bày kết quả mô phỏng vật liệu penta-graphene 10800 nguyên tử với ba tốc độ nung λ_1, λ_2 và λ_5. Ở tốc độ nung lớn nhất λ_5, đường nét đứt màu đen (Hình 6a) là khớp hàm với hệ số $T^{-0.62}$ phù hợp với lý thuyết của Green-Kubo và phương pháp gần đúng SMRT (single mode relaxation time) cho đến khoảng 1000 K [3]. Tuy nhiên, ở tốc độ nung λ_1 và λ_2 (Hình 6b), trước nhiệt độ chuyển pha (1325 K), hệ số dẫn nhiệt biến thiên phi tuyến với nhiệt độ trong khoảng từ 167 đến 100 W·m^{-1}·K^{-1}. Từ nhiệt độ chuyển pha T_g, hệ số dẫn nhiệt giảm đột ngột từ 100 xuống 10 W·m^{-1}·K^{-1}, sau đó hệ số dẫn nhiệt gần như biến đổi không đáng kể (do đặc điểm tương đồng nên chúng tôi chỉ phân tích ở tốc độ nung λ_1). Điều này chứng tỏ, ở tốc độ nung nhỏ, độ linh động của các nguyên tử carbon lớn và các nguyên tử carbon có thể tìm được những vị trí bền vững mà tại đó một sự thay đổi rất nhỏ của cấu trúc có thể dẫn đến sự thay đổi rất lớn của hệ số dẫn nhiệt trong tấm penta-graphene hai chiều. Có thể thấy, hệ số dẫn nhiệt này dao động liên tục trong khoảng nhiệt độ dưới T_g; điều này càng củng cố các lý thuyết và nghiên cứu trước đó rằng penta-graphene rất nhạy với sự biến đổi nhiệt. Ở nhiệt độ phòng (khoảng 300 K), hệ số dẫn nhiệt trong nghiên cứu này gần trùng khớp với hệ số dẫn nhiệt được công bố trước đây và khi nhiệt độ tăng thì hệ số dẫn nhiệt giảm dần [18].

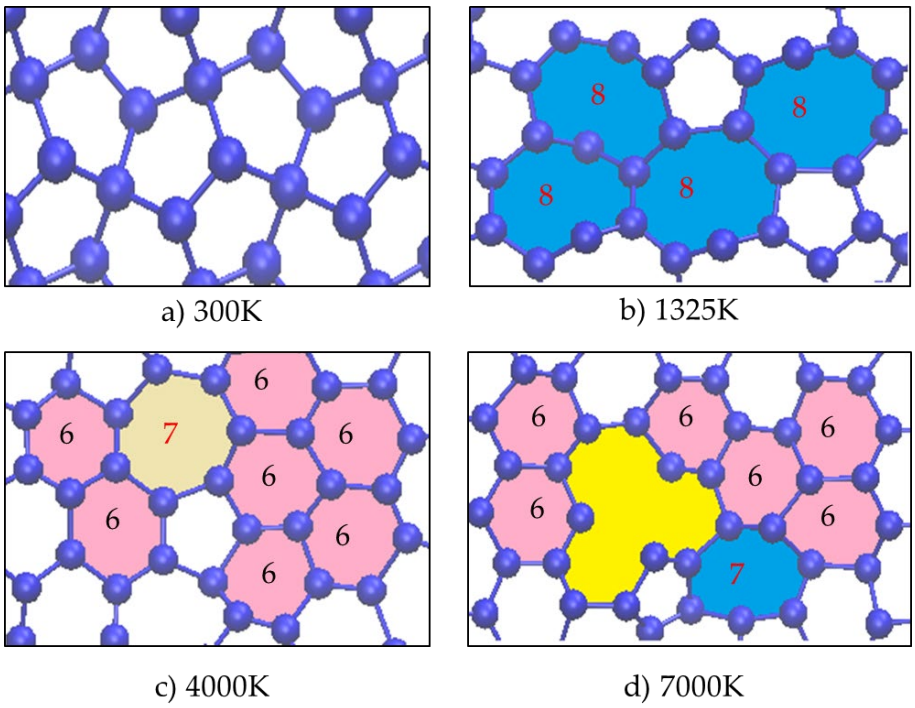


Hình 6. Sự phụ thuộc của hệ số nhiệt theo nhiệt độ với tốc độ nung λ_1 , λ_5 (a) và λ_1, λ_2 (b) Đường nét đứt thể hiện khớp hàm $\kappa(\mathrm{W}/mK) \cong T^{-0.62}$ (a)

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

3.5 Sự thay đổi của cấu trúc vật liệu theo nhiệt độ

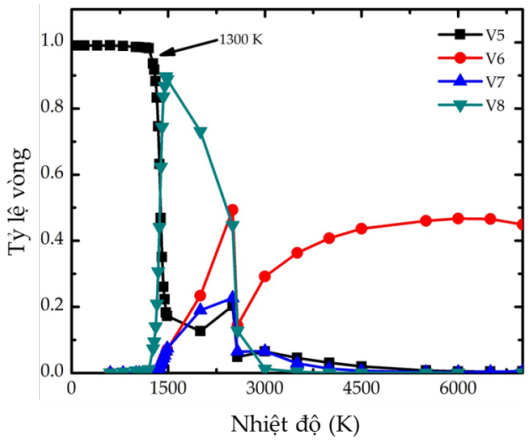
Hình ảnh cấu trúc mô phỏng cho thấy bức tranh rõ nét về sự thay đổi cấu trúc của vật liệu theo nhiệt độ. Sự chuyển pha có thể hiểu là sự phá vỡ cấu trúc của vật liệu dẫn đến sự thay đổi của các thông số đặc trưng của hệ mà cụ thể là tại các điểm gián đoạn T_g (nhiệt độ chuyển pha ứng với tốc độ nung nhỏ nhất λ_1 là 1325 K). Một trong những thông số trật tự thường được khảo sát về sự chuyển pha là sự thay đổi cấu trúc vòng liên kết. Theo tiêu chí của Guttman, một vòng liên kết được định nghĩa là con đường ngắn nhất để quay trở lại một nút (hoặc nguyên tử) nhất định từ một trong những lân cận gần nhất của nó [16, 19-21]. Ở Hình 7 và Hình 8, chúng tôi trình bày một số cấu hình đặc trưng của vật liệu penta-graphene tại các điểm nhiệt độ khác nhau và sử dụng phần mềm I.S.A.A.C.S [22] để tính toán và vẽ giản đồ thay đổi tỉ lệ vòng liên kết trong mô hình dựa theo tiêu chí Guttman [20]. Hình 7a cho thấy sự đồng nhất về mặt cấu trúc của vật liệu hai chiều penta-graphene ở 300 K với cấu trúc vòng năm cạnh đặc trưng. Khi nhiệt độ tăng, cấu trúc ngũ giác của vật liệu penta-graphene bị thay đổi; bắt đầu xuất hiện các sai hỏng và các biến dạng của vòng liên kết. Từ khoảng 600 K đến T_g, trong quá trình chuyển pha có sự xuất hiện của vòng tám cạnh với tỉ lệ rất thấp (Hình 7b và 8). Như vậy, ở khoảng nhiệt độ dưới T_g, cấu trúc của mô hình không thay đổi gì nhiều. Khi nung đến khoảng T_g, có sự gián đoạn về mặt cấu trúc tương ứng với quá trình chuyển dịch từ vòng năm cạnh sang cấu trúc vòng lớn hơn năm cạnh và dạng vô định hình (cấu trúc vòng lớn hơn năm cạnh ở đây chủ yếu là vòng tám cạnh). Điểm gián đoạn này thể hiện rõ nét sự chuyển pha loại I của vật liệu penta-graphene theo nhiệt độ, tương đồng với nghiên cứu của Cranford [12]. Trong khoảng nhiệt độ từ T_g đến 2000 K, cấu trúc mô hình có sự thay đổi đột biến và phức tạp với sự xuất hiện của vòng sáu và bảy cạnh nhằm tìm kiếm trạng thái bền vững mới của vật liệu penta-graphene (Hình 7c, 7d và Hình 8).



a) 300K b) 1325K

c) 4000K d) 7000K

Hình 7. Cấu trúc được phóng to mô tả sự thay đổi vòng liên kết ở một số điểm nhiệt độ ứng với tốc độ nung λ_1



Hình 8. Tỉ lệ vòng liên kết theo nhiệt độ với tốc độ nung λ_1

Bằng cách khảo sát đồng thời sự biến thiên của thông số nhiệt động và cấu trúc dị thể của vật liệu hai chiều penta-graphene, chúng tôi đã thành công trong việc giải thích sự gián đoạn của enthalpy tại điểm chuyển pha của penta-graphene ứng với tốc độ nung nhỏ nhất λ_1.

4 Kết luận

Chúng tôi đã chỉ ra rằng thông số cấu trúc và hàm nhiệt động học của vật liệu hai chiều penta-graphene thay đổi rõ nét theo tốc độ nung thể hiện quá trình chuyển pha loại I từ cấu trúc vòng ngũ giác đặc trưng sang cấu trúc lục giác bền. Việc thay đổi cấu trúc này có ý nghĩa rất quan trọng trong việc điều khiển độ rộng vùng cấm của vật liệu penta-graphene. Bằng cách khảo sát chi tiết sự ảnh hưởng của tốc độ nung lên vật liệu hai chiều penta-graphene, chúng tôi đã làm rõ hơn kết luận của Cranford [12] về điều kiện hình thành quá trình chuyển pha loại I và đồng thời chỉ rõ hơn ảnh hưởng của cấu trúc lên các thông số nhiệt động lực học.

Thông tin tài trợ

Đề tài này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ chính phủ Nhật Bản và Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2018.308.

Lời cảm ơn

Tác giả chân thành cám ơn GS. Văn-An Đinh với những gợi ý quý báu trong quá trình nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

1. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: A review of graphene. Chemical Reviews. 2009;110(1):132-145.
2. Novoselov KS. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004;306(5696):666-669.
3. Zhang S, Zhou J, Wang Q, Chen X, Kawazoe Y, Jena P. Penta-graphene: A new carbon allotrope. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2015;112(8):2372-2377.
4. Einollahzadeh H, Fazeli SM, Dariani RS. Studying the electronic and phononic structure of penta-graphane. Science and Technology of Advanced Materials. 2016;17(1):610-617.
5. Santos RMD, Sousa LED, Galvão DS, Ribeiro LA. Tuning Penta-Graphene Electronic Properties Through Engineered Line Defects. Scientific Reports. 2020;10(1).
6. Mi TY, Triet DM, Tien NT. Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor. Physics Open. 2020;2:100014.
7. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. Physical Review B. 1989;39(8):5566-8.
8. Ewels CP, Rocquefelte X, Kroto HW, Rayson MJ, Briddon PR, Heggie MI. Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2015;112(51):15609-15612.
9. Chikkadi V, Miedema DM, Dang MT, Nienhuis B, Schall P. Shear banding of colloidal glasses: Observation of a dynamic first-order transition. Physical Review Letters. 2014;113(20):1-5.
10. Denisov DV, Dang MT, Struth B, Zaccone A, Wegdam GH, Schall P. Sharp symmetry-change

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

marks the mechanical failure transition of glasses. Scientific Reports. 2015;5(1).

11. Denisov D, Dang MT, Struth B, Wegdam G, Schall P. Resolving structural modifications of colloidal glasses by combining x-ray scattering and rheology. Scientific Reports. 2013;3(1).
12. Cranford SW. When is 6 less than 5? Penta- to hexa-graphene transition. Carbon. 2016;96:421-428.
13. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Journal of Computational Physics. 1995 03;117(1):1-19.
14. Fan X, Pan D, Li M. Rethinking Lindemann criterion: A molecular dynamics simulation of surface mediated melting. Acta Materialia. 2020;193:280-290.
15. Vopson MM, Rogers N, Hepburn I. The generalized Lindemann melting coefficient. Solid State Communications. 2020;318:113977.
16. Wu X, Varshney V, Lee J, Zhang T, Wohlwend JL, Roy AK, et al. Hydrogenation of penta-graphene leads to unexpected large improvement in thermal conductivity. Nano Letters. 2016;16(6):3925-3935.
17. Seol JH, Jo I, Moore AL, Lindsay L, Aitken ZH, Pettes MT, et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene. Science. 2010;328(5975):213-216.
18. Xu W, Zhang G, Li B. Thermal conductivity of penta-graphene from molecular dynamics study. The Journal of Chemical Physics. 2015 Oct 21;143(15):154703.
19. Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. MRS Bulletin. 2012;37(12):1273-1281.
20. Le Roux S, Jund P. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS2 and SiO2 systems. Computational Materials Science. 2010;49(1):70-83.
21. Guttman L. Ring structure of the crystalline and amorphous forms of silicon dioxide. Journal of Non-Crystalline Solids. 1990;116(2-3):145-147.
22. Le Roux S, Petkov V. ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. Journal of Applied Crystallography. 2010;43(1):181-185.