

## NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG HẤP PHỤ PHÂN TỬ KHÍ TRÊN DÂY NANO PENTA-GRAPHENE DẠNG RĂNG CỬA

Nguyễn Thành Tiên<sup>1\*</sup>, Trần Yên Mi<sup>1</sup> và Lê Võ Phương Thuận<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Học viên cao học, Trường Đại học Cần Thơ

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thành Tiên (email: [nttien@ctu.edu.vn](mailto:nttien@ctu.edu.vn))

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 17/11/2019

Ngày nhận bài sửa: 26/02/2020

Ngày duyệt đăng: 29/04/2020

### Title:

Adsorption of gas molecules on sawtooth Penta-graphene nanoribbon

### Từ khóa:

Dây nano Penta-graphene dạng răng cưa, hấp phụ, phương pháp nguyên lý ban đầu, sensor khí

### Keywords:

Adsorption, first principles methods, gas sensor, sawtooth Penta-graphene nanoribbon

### ABSTRACT

The adsorption of gas molecules ( $CO$ ,  $CO_2$ , and  $NH_3$ ) on Sawtooth Penta-Graphene Nanoribbon (SSPGNR) has studied by using first principles methods. The adsorption geometries, adsorption energies, charge transfer, density of states, and electron difference density are obtained. It was found that the adsorption of  $CO$  and  $CO_2$  on SSPGNR shows chemical adsorption properties, meanwhile the adsorption of  $NH_3$  shows physical adsorption properties. The current voltage ( $I-V$ ) characteristics have also been investigated using non-equilibrium green's function (NEGF) approach. The results indicate that the gas molecules have little effect on modifying the conductance of SSPGNR. A comparison about absorption capacity  $NH_3$  on SSPGNR at possible absorption sites has been implemented. Quantum transport calculations further indicate that  $NH_3$  molecules can be detected by the SSPGNR-based sensor.

### TÓM TẮT

Hiện tượng hấp phụ các phân tử khí ( $CO$ ,  $CO_2$  và  $NH_3$ ) trên Sawtooth Penta-Graphene Nanoribbon (SSPGNR) đã được nghiên cứu bằng phương pháp nguyên lý ban đầu. Nghiên cứu đã xây dựng cấu hình hấp phụ, tính toán năng lượng hấp phụ, sự chuyển điện tích, mật độ trạng thái và sự sai khác mật độ điện tử. Nghiên cứu chỉ rằng sự hấp phụ phân tử khí  $CO$  và  $CO_2$  trên SSPGNR thể hiện đặc tính hấp phụ hóa học, trong khi đó SSPGNR hấp phụ  $NH_3$  thể hiện đặc tính hấp phụ vật lý. Đặc tính Volt-Ampere ( $I-V$ ) được nghiên cứu dựa trên hình thức luận hàm Green không cân bằng. Kết quả cho thấy các phân tử khí hấp thụ có ảnh hưởng đến độ dẫn của hệ nhưng không nhiều. Đặc tính vận chuyển điện tử của  $NH_3$  khi hấp phụ trên SSPGNR tại nhiều vị trí khả dĩ khác nhau cũng được khảo sát. Đặc tính vận chuyển điện tử chỉ ra rằng phân tử khí  $NH_3$  có thể dò bởi cảm biến khí dựa trên vật liệu SSPGNR.

Trích dẫn: Nguyễn Thành Tiên, Trần Yên Mi và Lê Võ Phương Thuận, 2020. Nghiên cứu hiện tượng hấp phụ phân tử khí trên dây nano Penta-graphene dạng răng cưa. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 56(2A): 21-29.

## 1 ĐẶT VẤN ĐỀ

Cảm biến khí, đặc biệt là cảm biến khí độc hoặc khí gây ô nhiễm, luôn là trọng tâm của các nghiên cứu liên quan đến các ứng dụng trong các lĩnh vực giám sát ô nhiễm môi trường, kiểm soát công nghiệp, sản xuất nông nghiệp và chẩn đoán y tế (Chen *et al.*, 2013). Nhiều nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng tính chất điện tử của vật liệu hai chiều có thể thay đổi sau khi chúng hấp phụ một số phân tử khí cụ thể, vì thế chúng được xem như một đối tượng tiềm năng để thiết kế các cảm biến khí. Trong số các vật liệu hai chiều, graphene và các vật liệu tương tự của nó đã nhanh chóng thu hút sự chú ý nhờ tính chất vật lý thay đổi đáng kể của chúng so với cấu trúc khối và tiềm năng cho các ứng dụng trong các thiết bị điện tử thế hệ mới. Graphene, một đơn lớp các nguyên tử carbon được sắp xếp theo mạng lục giác, thu hút được sự chú ý bởi những cấu trúc điện tử và tính chất vận chuyển độc đáo như: độ linh động hạt tải cao, dẫn nhiệt tốt và các hiệu ứng Hall lượng tử dị thường (Berger *et al.*, 2004; Hirata *et al.*, 2004; Bolotin *et al.*, 2008; Neto *et al.*, 2009). Nhưng sự lai hóa  $sp^2$  của liên kết Carbon và đặc tính vùng cấm bằng 0 làm nó không hiệu quả đối với hấp phụ khí. So với chất bán dẫn khác, rất khó để đo thông tin điện trở trong quá trình hấp phụ khí và Graphene không nhạy cảm với các biến thể nồng độ của khí. Điều này là bất lợi cho việc thiết kế các cảm biến khí dựa trên Graphene.

Sau Graphene, Penta-Graphene (PG), một đồng vị Carbon hai chiều mới bao gồm các hình ngũ giác Carbon, được đề xuất về mặt lý thuyết gần đây. Đặc biệt, nó là một bán dẫn có vùng cấm gián tiếp với vùng cấm ban đầu là 3,25 eV (Yu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Yu and Zhang, 2016). Bên cạnh đó, nó có hệ số Poisson âm bất thường, độ bền siêu cao và khả năng chịu được nhiệt độ cao tới 1000 K, vượt trội Graphene. Những đặc tính vượt trội này làm cho nó trở thành một ứng cử viên tiềm năng cho nhiều ứng dụng đầy hứa hẹn. Nhiều nỗ lực nghiên cứu để cải thiện các tính chất vật lý của PG bằng nhiều chức năng hóa khác nhau. Ví dụ, các nghiên cứu lý thuyết cho thấy PG có độ dẫn nhiệt gia tăng đáng kể sau khi hydro hóa, cao hơn nhiều so với PG thuần. Nguyên tử Hydro hấp phụ trên tấm PG được dự đoán sẽ tạo ra từ tính và có thể điều chỉnh hiệu quả các tính chất điện tử của PG như điều chỉnh nó từ một chất bán dẫn thành một chất nửa kim loại. Ngoài ra, trong cấu trúc của PG có chứa cả liên kết carbon  $sp^2$  và  $sp^3$ , vì vậy PG không có cấu trúc phẳng lý tưởng, mà nó có cấu trúc vênh, cho thấy PG có nhiều vị trí sở hữu khả năng hấp phụ khí (Zhang *et al.*,

2015). Những đặc tính này khiến cho PG trở thành ứng cử viên tiềm năng để ứng dụng trong lĩnh vực vi điện tử.

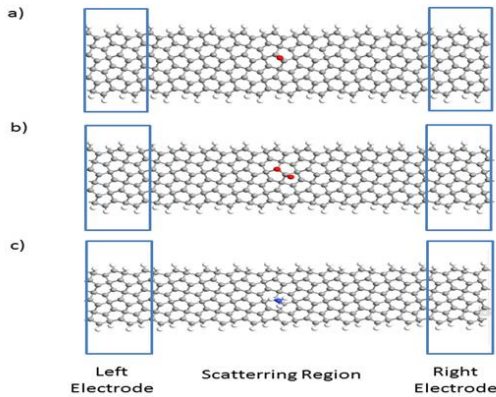
Nhằm mục đích giảm kích thước linh kiện, các nhà nghiên cứu đã cắt tấm PG thành các cấu trúc giả một chiều được gọi là Penta-Graphene nanoribbon (PGNR). PGNR có 4 loại: ZZ, AA, ZA, SS. Trong đó, SS là loại đáng chú ý nhất không chỉ bởi vì nó là bán dẫn mà còn vì nó là cấu trúc bền nhất trong bốn loại PGNR. Gần đây, các nghiên cứu chỉ ra rằng cấu trúc SSPGNR khi được pha tạp thay thế (Si, P, N) ở những vị trí nhất định có thể làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng so với mẫu nguyên sơ và quan trọng là nêu rõ đặc tính vận chuyển điện tử bên trong SSPGNR khi được pha tạp thay thế (Tien *et al.*, 2019). Ở một hướng nghiên cứu khác, khi cho hấp phụ các phân tử khí trên các vật liệu nanoribbons cũng làm thay đổi các tính chất điện tử của chúng. CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> là những chất khí phổ biến trong khí thải công nghiệp và khí thải giao thông. Trước đây đã có nhiều nghiên cứu về hiện tượng hấp phụ của chúng (Xie *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2015; Ouyang *et al.*, 2018). Tuy nhiên, có khá ít công trình nghiên cứu về hiện tượng hấp phụ các phân tử khí này trên PG. PG thuần không nhạy với các phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> do sự hấp phụ giữa chúng là hiện tượng hấp phụ vật lý, hấp phụ tương đối yếu (Zhang and Shao, 2019). Để mở rộng sự hiểu biết về sự hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> lên PG, nghiên cứu này đã sử dụng cấu trúc một chiều SSPGNR để tiến hành khảo sát sự hấp phụ. Trong khuôn khổ bài báo này, Đặc tính vận chuyển điện tử của mẫu SSPGNR khi hấp phụ lần lượt các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> được tập trung khảo sát. Dựa trên phương pháp nguyên lý ban đầu, nghiên cứu đã tìm ra cấu trúc hấp phụ ổn định nhất của các mẫu hấp phụ CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> lên SSPGNR. Nghiên cứu đã chỉ ra sự thay đổi đặc tính điện tử của SSPGNRs khi cho hấp phụ các phân tử khí.

## 2 THIẾT LẬP MÔ HÌNH VÀ TÍNH TOÁN

### 2.1 Mô hình linh kiện

Nghiên cứu tiến hành khảo sát bốn mô hình khác nhau của SSPGNR ứng với SSPGNR thuần, SSPGNR hấp phụ CO, SSPGNR hấp phụ CO<sub>2</sub>, SSPGNR hấp phụ NH<sub>3</sub>. Các cấu trúc này được thụ động hóa biên bằng hydro. Tất cả cấu trúc được minh họa trong Hình 1 lần lượt là: SSPGNR chỉ thụ động hóa biên bằng hydro (SSPGNR) - xem như SSPGNR thuần, SSPGNR hấp phụ phân tử CO (CO-SSPGNR), SSPGNR hấp phụ phân tử CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>-SSPGNR), SSPGNR hấp phụ phân tử NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-

SSPGNR). Cực trái và cực phải của mỗi linh kiện là những ô cơ sở bán vô hạn được lặp lại tuần hoàn theo trục z.



**Hình 1: Minh họa các mô hình linh kiện: (a) CO-SSPGNR, (b) CO<sub>2</sub>-SSPGNR, (c) NH<sub>3</sub>-SSPGNR**

## 2.2 Thiết lập tính toán

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) (Kohn and Sham, 1965) và hình thức luận hàm Green không cân bằng (NEGF) được tích hợp trong phần mềm QuantumWise được áp dụng để nghiên cứu đặc tính vận chuyển điện tử của SSPGNR ứng với các chất hấp phụ khác nhau. Mô hình được tối ưu bằng phương pháp DFT sử dụng phiếm hàm tương quan trao đổi LDA (Chen *et al.*, 2015) cho các hiệu ứng tương quan và trao đổi của điện tử trong gói phần mềm Dmol3 (Delley, 2000) để tìm ra các vị trí ổn định của cấu trúc sau khi hấp phụ các phân tử khí. Số k-point trong vùng Brillouin được chọn 1x1x9 lần lượt theo ba phương x, y và z trong tối ưu hóa cấu trúc và dung sai của trường tự hợp được cài đặt là 10<sup>-6</sup> Å. Hệ thống đạt được trạng thái cơ bản khi độ hội tụ chính xác của năng lượng có sự thay đổi lớn nhất là 10<sup>-5</sup> Ha, tiêu chí hội tụ lực tối đa là 0.002 Ha/ Å, mức chuyển vị tối đa là 0.005 Å và quỹ đạo cut-off là 3.7 Å. Trong đó, nhiệt độ nhiệt động học của hệ điện tử là 300 K.

Các cấu trúc hấp phụ đã xây dựng bằng DMOL<sup>3</sup> được tối ưu hình học và nghiên cứu các đặc tính vận chuyển điện tử bằng cách sử dụng DFT kết hợp với hình thức luận hàm Green không cân bằng (NEGF) được tích hợp trong gói phần mềm Atomistix ToolKit (ATK) (Taylor *et al.*, 2001; Brandbyge *et al.*, 2002). Thế tính điện được xác định trên mạng không gian thực ứng với năng lượng cut-off 150 Ry. Hàm sóng điện tử được khai triển theo tập cơ sở DZDP. Cấu trúc thỏa điều kiện tối ưu khi lực nguyên tử nhỏ hơn 0.02 eV/ Å. Các cấu trúc đã tối ưu được

dùng để ráp thành linh kiện. Cấu hình linh kiện gồm ba phần: điện cực trái bán vô hạn (L), vùng tán xạ trung tâm (C) và điện cực phải bán vô hạn (R). Điện cực và vùng C có độ dài lần lượt là 7.18 Å và 36.16 Å. Đặc tính vận chuyển lượng tử của các hệ được tính thông qua NEGF ứng với số k-point 1x1x21 trong vùng Brillouin. Điều kiện biên tuần hoàn và vùng chân không 15 Å được áp vào phương vuông góc với trục tịnh tiến của SSPGNR. Nhiệt độ ban đầu của vùng trung tâm là 0 K khi chưa áp điện thế. Để tính toán đặc tính vận chuyển điện tử, đầu tiên ta cần tính phổ truyền qua của cấu trúc tối ưu. Phổ truyền qua được xác định dựa trên hệ số truyền qua T(E, V), T(E,V) có công thức như sau:

$$T(E, V) = Tr(\mathbf{G}_c^\dagger(E, V)\mathbf{\Gamma}_R(E, V)\mathbf{G}_c(E, V)\mathbf{\Gamma}_L(E, V))$$

Trong đó,  $\mathbf{\Gamma}_{L/R}(E, V)$  là hệ số mô tả tương tác cho cực trái/ phải, tương ứng;  $\mathbf{G}_c(E, V)$  là hàm Green cho vùng tán xạ. Để tính toán dòng điện trong vùng tán xạ, công thức Büttiker–Landauer được sử dụng:

$$I(V) = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} Tr(\mathbf{G}_c^\dagger\mathbf{\Gamma}_R\mathbf{G}_c\mathbf{\Gamma}_L) (f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R))$$

Trong đó,  $\mu_{L/R}$  là thế điện hóa cho cực trái/ phải tương ứng.

## 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để khảo sát khả năng cảm biến của SSPGNR khi hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub>. Đầu tiên, nghiên cứu cần tìm cấu hình hấp phụ ổn định nhất cho các trường hợp hấp phụ phân tử khí khác nhau. Dựa trên đặc điểm cấu trúc của SSPGNR, năm vị trí hấp phụ khả dĩ được xác định bao gồm: T1 là đỉnh của Carbon có chứa sp<sup>2</sup>, T2 là đỉnh của Carbon có chứa sp<sup>3</sup>, B1 là trên liên kết đơn, B2 là trên liên kết đôi và H là trung tâm của vòng. Các mẫu đã được tối ưu nhằm đạt sự bền về năng lượng. Để tìm được cấu trúc ổn định nhất trong tất cả các trường hợp đã nghiên cứu, năng lượng hấp phụ (E<sub>ad</sub>) của các phân tử khí lên SSPGNR cần được tính. Năng lượng E<sub>ad</sub> được tính dựa trên công thức sau:

$$\Delta E_{ad} = E_{PG+gas} - E_{PG} - E_{gas}$$

Trong đó, E<sub>PG+gas</sub>, E<sub>PG</sub>, E<sub>gas</sub> lần lượt là tổng năng lượng của cả hệ, năng lượng của SSPGNR cô lập, năng lượng của phân tử hấp phụ cô lập. Năng lượng hấp phụ của CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> lần lượt là -0,368 eV, -0,245 eV và -0,195 eV. Rõ ràng, cấu trúc CO<sub>2</sub>-SSPGNR và cấu trúc CO-SSPGNR ổn định hơn so với cấu trúc NH<sub>3</sub>-SSPGNR.

**3.1 Các thông số cấu trúc**

Bảng 1 trình bày một số thông số cấu trúc sau khi tối ưu các mẫu hấp phụ. Kết quả chỉ ra rằng sau khi tối ưu, độ dài liên kết và góc liên kết có sự thay đổi nhỏ sau khi hấp phụ. So sánh các giá trị  $d_3$  trong Bảng 1 cho thấy khoảng cách gần nhất từ các phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> đến bề SSPGNR lần lượt là 1,453 Å và 1,491 Å. Khoảng cách trên rõ ràng nhỏ hơn tổng bán kính cộng hóa trị của nguyên tử gần nhất

trong phân tử khí và nguyên tử C trong chất nền. Điều này ngụ ý rằng các liên kết hóa học được hình thành giữa phân tử CO, CO<sub>2</sub> và bề SSPGNR. Trong khi đó, khoảng cách gần nhất từ phân tử NH<sub>3</sub> đến chất nền là 3,434 Å, do đó khả năng NH<sub>3</sub> hấp phụ vật lý lên SSPGNR là nhiều hơn khả năng hấp phụ hóa học. Tất cả các điều trên chỉ ra rằng, SSPGNR có độ nhạy cao hơn với CO và CO<sub>2</sub>. Tuy nhiên, NH<sub>3</sub> lại thích hợp ứng dụng cho sensor khí hơn.

**Bảng 1: Các tham số cấu trúc và năng lượng hấp phụ**

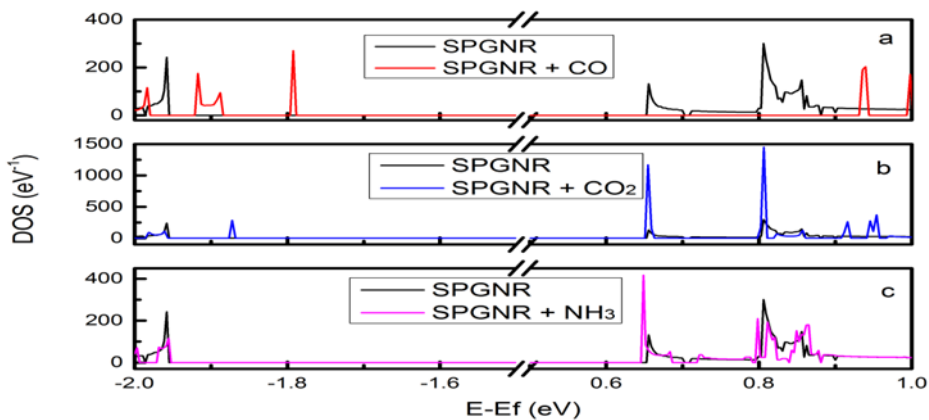
Hệ	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$d_3$ (Å)	$\alpha_1$ (°)	$\alpha_2$ (°)	$\Delta E_{ad}$ (eV)
CO-SSPGNR	1,128	1,198	1,453	-	-	-0,378
CO <sub>2</sub> -SSPGNR	1,163	1,368	1,491	180	127,5	- 0,245
	1,163	1,188				
NH <sub>3</sub> -SSPGNR	1,017	1,025	3,434	107,8	107,3	- 0,195
	1,017	1,027		107,8	107,9	
	1,017	1,026		107,8	107,1	

Độ dài liên kết trước khi hấp phụ ( $d_1$ ), độ dài liên kết sau khi hấp phụ ( $d_2$ ), góc liên kết trước khi hấp phụ ( $\alpha_1$ ), góc liên kết sau khi hấp phụ ( $\alpha_2$ ) của phân tử khí và năng lượng hấp phụ  $\Delta E_{ad}$ . Khoảng cách gần nhất từ nguyên tử đến nguyên tử của các phân tử khí đến SSPGNR được ký hiệu là  $d_3$ .

**3.2 Mật độ trạng thái (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của hệ**

Trong Hình 2, mật độ trạng thái (DOS) của hệ cho các trường hợp hấp phụ phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> so với mẫu thuần được tính toán. Nhìn chung, sau khi hấp phụ các phân tử khí thì cả ba cấu trúc

CO-SSPGNR, CO<sub>2</sub>-SSPGNR, NH<sub>3</sub>-SSPGNR vẫn là các chất bán dẫn. Bên cạnh đó, sự tham gia của các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> ảnh hưởng đến vùng cấm của SSPGNR, trong đó sự ảnh hưởng của hai phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> nhiều hơn so với phân tử NH<sub>3</sub>.



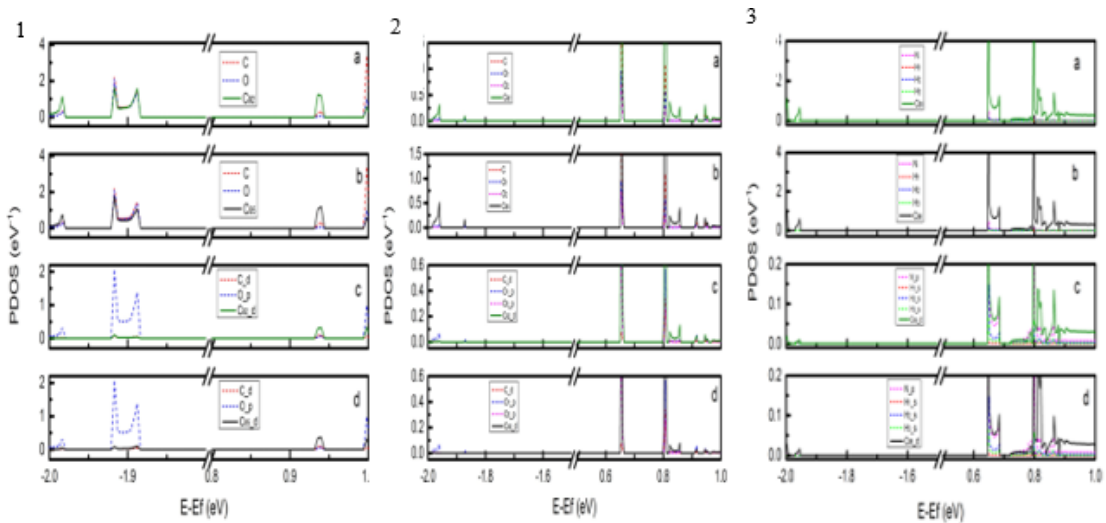
**Hình 2: Mật độ trạng thái DOS của hệ: (a) CO-SSPGNR và SSPGNR, (b) CO<sub>2</sub>-SSPGNR và SSPGNR, và (c) NH<sub>3</sub>-SSPGNR và SSPGNR**

Để hiểu rõ hơn về nguyên nhân làm thay đổi vùng cấm trong các trường hợp hấp phụ, cần phân tích sự đóng góp của các nguyên tử trong các phân tử khí hấp phụ vào đặc tính điện tử của hệ. Hình 3 mô tả mật độ trạng thái riêng PDOS của các hệ: CO-SSPGNR, CO<sub>2</sub>-SSPGNR và NH<sub>3</sub>-SSPGNR, tương ứng.

Nguyên nhân chính làm thay đổi vùng cấm là do sự đóng góp từ quỹ đạo d của hai nguyên tử C trên SSPGNR, chỉ có trường hợp hấp phụ phân tử CO là do quỹ đạo p của nguyên tử O gây ra. Trong hình 3, phổ PDOS cho thấy có sự chồng chéo giữa các nguyên tử trên phân tử khí và 2 nguyên tử C được chọn gần phân tử khí nhất trên SSPGNR. Sự chồng chéo này xác nhận có sự hình thành liên kết giữa các

phân tử khí với đế. Tuy nhiên, trong hai trường hợp hấp phụ CO và CO<sub>2</sub>, không thể hiện sự chênh lệch nhiều giữa các đường PDOS. Điều này chỉ ra rằng có sự hình thành liên kết hóa học ở hai mẫu hấp phụ

này. Trong khi đó, khi SSPGNR hấp phụ NH<sub>3</sub> thì có sự chênh lệch lớn giữa các đường PDOS, điều này thể hiện có sự hình thành liên kết yếu giữa các nguyên tử.



**Hình 3: Mật độ trạng thái riêng (PDOS) của hệ hấp phụ**

(1) CO-SSPGNR, (2) CO<sub>2</sub>-SSPGNR và (3) NH<sub>3</sub>-SSPGNR. (a) và (b) mật độ trạng thái riêng của các nguyên tử trong phân tử khí và nguyên tử Carbon gần nhất trên SPGNR. (c) và (d) mật độ trạng thái riêng của các nguyên tử trong phân tử khí và nguyên tử Carbon gần nhất trên SSPGNR theo các quỹ đạo.

Một cách tổng quát, nghiên cứu chỉ rằng, khi cho mẫu SSPGNR hấp phụ các phân tử khí sẽ làm ảnh hưởng đến năng lượng xen phủ giữa các nguyên tử nên làm cho mật độ trạng thái của các mẫu bị thay đổi theo mà cụ thể là thay đổi độ rộng vùng cấm. Điều này cho thấy rằng hoàn toàn có thể điều khiển sự thay đổi độ rộng vùng cấm của SSPGNR bằng cách cho hấp phụ các phân tử khí khác nhau nhưng vẫn giữ được tính bán dẫn của nó. Đồng thời, cũng thấy rõ sự ảnh hưởng của các phân tử CO và CO<sub>2</sub> lên đế SSPGNR nhiều hơn so với sự ảnh hưởng của phân tử NH<sub>3</sub>. Điều này xác nhận các phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> hấp phụ hóa học lên SSPGNR còn phân tử khí NH<sub>3</sub> thì thể hiện đặc tính hấp phụ vật lý.

**3.3 Đặc tính vận chuyển điện tử của hệ**

Hình 4 thể hiện mối tương quan giữa cường độ dòng và điện thế bias (I - V) của các mẫu hấp phụ CO-SSPGNR, CO<sub>2</sub>-SSPGNR, NH<sub>3</sub>-SSPGNR và mẫu SSPGNR, dòng điện không thay đổi trong khoảng điện thế từ 0 V đến 1,0 V. Dòng điện của SSPGNR bắt đầu tăng lên tại điện thế bias 1,1 V và tiếp tục tăng đến giá trị cao nhất là 2,25264 x 10<sup>-6</sup> nA tại điện thế 1,55 V. Các mẫu hấp phụ đều có xu hướng tương tự mẫu thuần. Trên đồ thị có một đoạn ngưng dẫn mặc dù bias tăng, khi bias đạt tới một giá

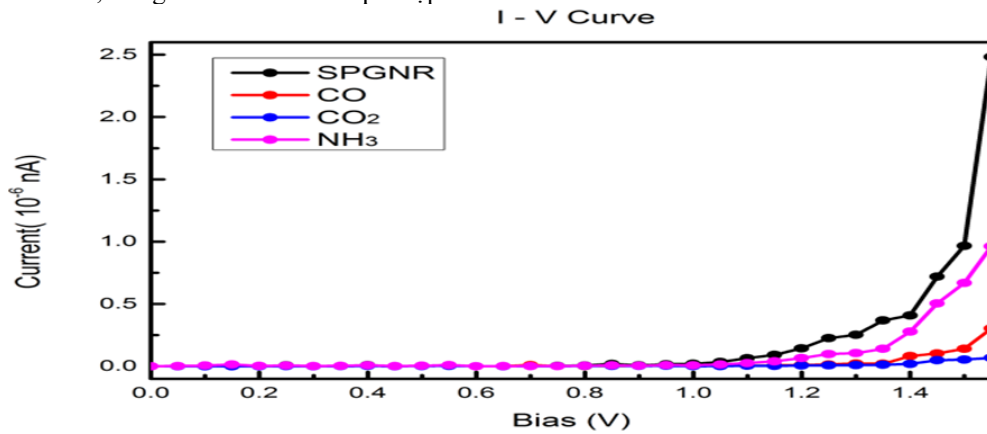
trị tới hạn nào đó thì cường độ dòng bắt đầu tăng lên. Cụ thể, ở đây đường I - V của tất cả các mẫu đều bắt đầu tăng lên mạnh mẽ tại bias bằng 1,1 V. Đây là hình dạng đường đặc trưng I - V của bán dẫn, đối với bán dẫn khi điện áp phân cực chưa đủ lớn thì linh kiện ngưng dẫn nhưng khi điện áp phân cực đạt lớn hơn một giá trị đủ để điện tử vượt qua rào thế thì linh kiện bắt đầu dẫn điện. Như vậy, một lần nữa có thể kết luận, tất cả các cấu trúc đang xét đều có tính chất của bán dẫn như đã đề cập trước đó.

Tiếp theo, cần phân tích riêng phổ I - V cho từng loại hấp phụ. Hình 4 thể hiện độ dẫn của các mẫu hấp phụ đều giảm so với mẫu SPGNR thuần. Điều này càng thể hiện rõ khi phân tích từng đường I-V. Mẫu hấp phụ NH<sub>3</sub> có giá trị nhỏ nhất bằng 0,00812 x 10<sup>-6</sup> nA ứng với giá trị bias 1,1 V, cường độ dòng tăng dần và đạt giá trị lớn nhất là 1,91467 x 10<sup>-6</sup> nA gần với giá trị cực đại của mẫu SPGNR thuần hơn so với hai mẫu còn lại. Tương tự khi quan sát hai trường hợp hấp phụ CO và CO<sub>2</sub> cũng bắt đầu tăng từ giá trị bias 1,1 V. Giá trị cực tiểu và cực đại của dòng điện lần lượt là 0,00292 x 10<sup>-6</sup> nA và 0,58833 x 10<sup>-6</sup> nA cho hấp phụ CO và 0,001 x 10<sup>-6</sup> nA và 0,09349 x 10<sup>-6</sup> nA cho hấp phụ CO<sub>2</sub>. Trong ba mẫu hấp phụ này, mẫu NH<sub>3</sub>-SSPGNR là có sự thay đổi ít nhất, cường độ dòng điện giảm nhiều nhất là mẫu

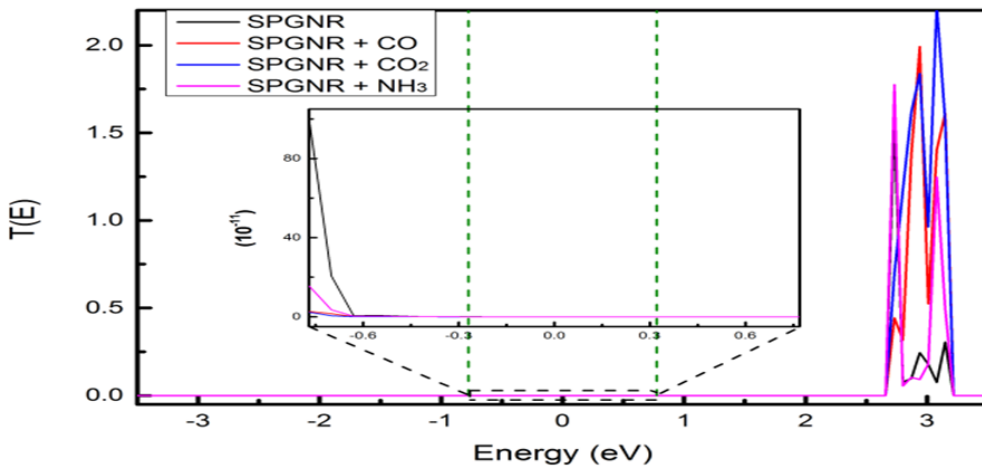
CO<sub>2</sub>-SSPGNR. Mặc dù so với mẫu thuần thì cường độ dòng điện của các cấu trúc đã hấp phụ có cải thiện nhưng nếu so sánh với cường độ dòng điện trong các cấu trúc có pha tạp thì vẫn còn nhỏ hơn rất nhiều lần - dòng điện cực đại 54,8 x 10<sup>-6</sup> A cho mẫu SSPGNR có pha tạp Nitrogen (Tien *et al.*, 2019). Tổng hợp các kết quả trên thấy rằng, các phân tử khí có ảnh hưởng đến độ dẫn của SSPGNR nhưng sự ảnh hưởng này là rất ít. Nguyên nhân chính là do các mẫu hấp phụ không thêm hay bớt số điện tử nhiều so với mẫu thuần vì chỉ cho hấp phụ duy nhất một phân tử khí nên phân tử này nhỏ hơn rất nhiều lần so với SSPGNR, trong khi đó ở các mẫu pha tạp thì

được nhận thêm nhiều điện tử từ tạp chất nên cường độ dòng lớn hơn rất nhiều lần so với các mẫu hấp phụ là điều dễ hiểu. Bên cạnh đó, giá trị dòng điện giảm đi là do hiện tượng tán xạ. Cụ thể, khi cho các phân tử khí CO và CO<sub>2</sub> hấp phụ làm tăng sự tán xạ đáng kể vì đây là hấp thụ hóa học. Trong khi đó, trường hợp hấp phụ phân tử khí NH<sub>3</sub> mang đặc tính hấp phụ vật lý nên tán xạ là không đáng kể.

Để hiểu thêm về giản đồ I – V của hệ, chúng tôi khảo sát thêm phổ truyền qua được xem như là một hàm của điện thế và năng lượng (Hình 5).



Hình 4: Đặc tính Volt-Ampere của các hệ: SSPGNR, CO-SSPGNR, CO<sub>2</sub>-SSPGNR và NH<sub>3</sub>-SSPGNR



Hình 5: Phổ truyền qua T(E) tại điện thế 1.55V của các hệ: SSPGNR, CO-SSPGNR, CO<sub>2</sub>-SSPGNR và NH<sub>3</sub>-SSPGNR

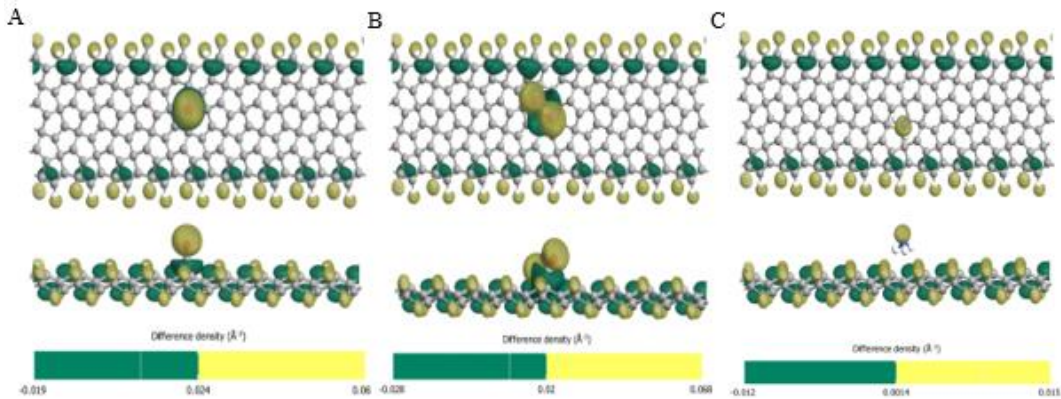
Để hiểu rõ hơn về sự thay đổi của đường I - V, tiếp tục phân tích phổ truyền qua T(E) tại cùng một điện thế cho các mẫu hấp phụ để so sánh chúng với trường hợp mẫu thuần. Phổ truyền qua T(E) được mô tả đầy đủ trong hình 5 bao gồm: mẫu thuần – đường biểu diễn màu đen, CO-SSPGNR – đường

biểu diễn màu đỏ, CO<sub>2</sub>-SSPGNR – đường biểu diễn màu xanh dương và NH<sub>3</sub>-SSPGNR – đường biểu diễn màu hồng. Các phổ T(E) của các mẫu hấp phụ nhìn chung có hình dạng tương tự nhau và tương tự với mẫu thuần. Như quan sát được trong cửa sổ bias, T(E) của các mẫu có một miền phẳng nằm sát trục

hoành khi điện thế tăng từ 0 V đến 1 V. Miền phẳng này tương ứng với giai đoạn ngưng dẫn - cường độ dòng bằng không trong phổ I - V, đây là giai đoạn điện tử tích trữ năng lượng đến giá trị ngưỡng để chuẩn bị vượt qua rào thế. Sau giai đoạn này, thấy phổ T(E) bắt đầu tăng lên, được đánh dấu bằng phần diện tích giới hạn bởi đường cong với trục hoành, lúc này linh kiện bắt đầu dẫn điện ứng với đoạn tăng dần của cường độ dòng điện khi tăng  $V_b$ . Vậy hình dạng của phổ truyền qua phù hợp với hình dạng của đồ thị IV ở các mẫu. Như đã thể hiện trong Hình 4, rằng tất cả các mẫu hấp phụ đều bị giảm cường độ

dòng so với mẫu thuần tương ứng trong công bias hệ số truyền qua của mỗi mẫu hấp phụ đều có giá trị nhỏ hơn mẫu thuần và giảm dần lần lượt theo thứ tự mẫu hấp phụ  $NH_3$ , mẫu hấp phụ CO, mẫu hấp phụ  $CO_2$ .

Để mô tả đầy đủ sự chuyển điện tích giữa các phân tử khí CO,  $CO_2$ ,  $NH_3$  và SSPGNR, nghiên cứu đã tính sự sai khác mật độ điện tử (EDD) gây ra bởi sự tương tác giữa các phân tử khí bị hấp phụ và SSPGNR.



**Hình 6: Sự sai khác mật độ điện tử (EDD) của hệ**

(A)  $CO$ -SSPGNR, (B)  $CO_2$ -SSPGNR và (C)  $NH_3$ -SSPGNR. Trong đó, giá trị isosurface là  $0.009 e \text{ \AA}^{-3}$ . Vùng giàu điện tích được kí hiệu màu vàng và vùng nghèo điện tích được kí hiệu màu xanh lá.

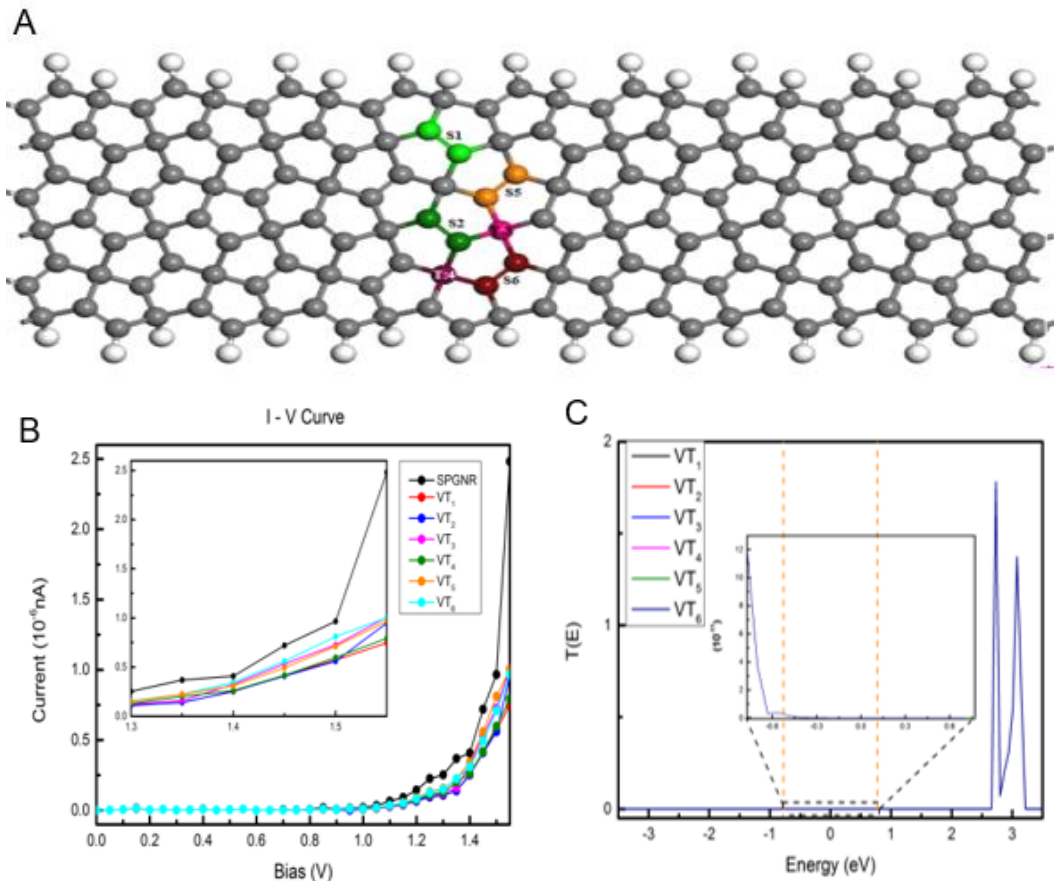
EDD của các hệ được mô tả trong Hình 6 tương ứng với các phân tử khí CO,  $CO_2$  và  $NH_3$ . EDD được tính bằng cách trừ mật độ điện tích của các thành phần cô lập (phân tử khí và SSPGNR) khỏi mật độ điện tích của hệ. EDD được tính bằng cách sử dụng phương trình như sau:

$$\Delta\rho = \rho_{(PG+gas)} - \rho_{(PG)} - \rho_{(gas)}$$

Hình 6 cho thấy các điện tích được tích lũy trên các phân tử khí đã hấp phụ. Sự tích lũy điện tích này cho thấy SSPGNR đóng vai trò là chất nhận điện tích từ các phân tử khí. Trong trường hợp hấp phụ CO và  $CO_2$ , sự hình thành liên kết hóa học giữa phân tử khí và SSPGNR được thể hiện khi mật độ điện tích tăng lên giữa các liên kết mới được hình thành. Chỉ có một điểm tiếp xúc giữa phân tử khí CO và SSPGNR trong khi đó phân tử khí  $CO_2$  có đến hai

điểm tiếp xúc với SSPGNR, điều này được mô tả cụ thể trong hình 6A và 6B. Tuy nhiên khi quan sát mẫu hấp phụ  $NH_3$  thấy không có sự hình thành liên kết cộng hóa trị ở đây, vì ở mặt tiếp xúc của phân tử  $NH_3$  với đế SSPGNR không có mật độ điện tích tăng lên.

Vì trong ba chất khí chỉ có phân tử khí,  $NH_3$  là hấp phụ vật lý nên nó thích hợp định hướng thiết kế sensor khí nhất. Chúng tôi đã tiếp tục khảo sát các mẫu hấp phụ  $NH_3$  trên sáu vị trí hấp phụ khá dĩ khác nhau để so sánh sự thay đổi đặc tính vận chuyển tại các vị trí này. Hình 7A mô tả đầy đủ các vị trí khá dĩ mà  $NH_3$  có thể hấp phụ lên SSPGNR trong đó: vị trí S1 và S2 nằm trên cùng một lớp và nằm trên lớp trên của đế SPGNR, điểm T3 và T4 nằm trên lớp giữa, vị trí S5 và S6 cùng nằm trên lớp dưới cùng của đế SSPGNR.



**Hình 7: Cấu hình linh kiện và đặc tuyến I-V**

(A) S1 và S2 nằm cùng một lớp bề mặt ; S5 và S6 nằm cùng một lớp bề mặt. Điểm T3 và điểm T4 nằm cùng lớp giữa. (B) Đặc tính Volt-Ampere của hệ NH<sub>3</sub>-SSPGNR tại 6 vị trí hấp phụ. (C) Phổ truyền qua T(E) của NH<sub>3</sub>-SSPGNR cho 6 vị trí hấp phụ khác nhau tại cùng một điện thế 1.55V.

Hình 7B thể hiện mối tương quan giữa cường độ dòng và điện thế bias (I-V) của các mẫu hấp phụ NH<sub>3</sub> và SSPGNR thuần đang khảo sát, dễ dàng nhận thấy tất cả các đường này đều có hình dạng đường đặc trưng I-V của bán dẫn, đối với bán dẫn khi điện áp phân cực chưa đủ lớn thì linh kiện ngưng dẫn nhưng khi điện áp phân cực đạt lớn hơn một giá trị đủ để điện tử vượt qua rào thế thì linh kiện bắt đầu dẫn điện. Độ dẫn của các mẫu hấp phụ đều giảm so với mẫu SSPGNR thuần. Tuy nhiên, cường độ dòng tại các vị trí khác nhau lại có sự khác biệt không lớn. Cụ thể, đồ thị cho thấy các đường biểu diễn có giá trị cực đại lần lượt là 1,7755; 1,4528; 1,9923; 1,2904; 1,8281; 1,5032 (đơn vị là 10<sup>-6</sup> nA) tương ứng với các vị trí từ một đến sáu. Tương tự cường độ dòng cực tiểu lần lượt là 0,00826; 0,00823; 0,00908; 0,00996; 0,01143; 0,0111 (đơn vị là 10<sup>-6</sup> nA) tương ứng với các vị trí từ một đến sáu. Như vậy, khi thay đổi vị trí hấp phụ của phân tử NH<sub>3</sub> trên

để SSPGNR thì có sự ảnh hưởng về cường độ dòng tuy nhiên sự ảnh hưởng này không đáng kể. Điều này xác nhận rằng khi thiết kế sensor khí dựa trên SSPGNR thì có thể phát hiện ra phân tử khí NH<sub>3</sub> cho dù nó hấp phụ tại bất kỳ một vị trí nào. Kết luận trên góp phần khẳng định NH<sub>3</sub> thích hợp để thiết kế sensor khí.

Để giải thích cụ thể hơn về sự thay đổi của đường I-V ở trên, quan sát hình 7C mô tả phổ truyền qua T(E) của mẫu NH<sub>3</sub>-SSPGNR cho 6 vị trí hấp phụ trên tại cùng một điện thế 1,55 V. Các phổ T(E) của các mẫu hấp phụ nhìn chung có hình dạng giống nhau. Như đã nói ở trên tất cả các mẫu hấp phụ đều có giá trị cường độ dòng tại các vị trí khác nhau gần như không đổi. Thật vậy, quan sát hình 7C, ta thấy tất cả các đường biểu diễn mẫu hấp phụ trong cửa sổ bias đều có giá trị trùng khớp với nhau. Nghĩa là trong công bias hệ số truyền qua của mỗi mẫu hấp phụ đều có giá trị gần như là trùng nhau. Điều này



lý giải tại sao khi cho hấp phụ phân tử khí NH<sub>3</sub> tại các vị trí khác nhau cường độ dòng điện có sự thay đổi rất nhỏ.

#### 4 KẾT LUẬN

Tóm lại, đặc tính điện tử và đặc tính vận chuyển điện tử của cấu trúc SSPGNR được khảo sát thông qua hình thức hấp phụ các phân tử khí CO, CO<sub>2</sub> và NH<sub>3</sub> bằng phương pháp nguyên lý ban đầu. Cả ba chất khí này sau khi hấp phụ lên SSPGNR đều có ảnh hưởng đến độ dẫn của hệ tuy nhiên sự ảnh hưởng này không lớn. Bên cạnh đó, SSPGNR hấp phụ các phân tử khí CO hay CO<sub>2</sub> đều xảy ra hiện tượng hấp phụ hóa học, chỉ có khi SSPGNR hấp phụ phân tử khí NH<sub>3</sub> thì cấu trúc sau khi hấp phụ mới thể hiện đặc tính hấp phụ vật lý. Vì vậy, trong ba phân tử khí được chọn, khí NH<sub>3</sub> thích hợp dùng để thiết kế sensor khí hơn. Sau khi tiến hành khảo sát đặc tính vận chuyển điện tử của các mẫu hấp phụ NH<sub>3</sub> trên nhiều vị trí khác nhau, có thể khẳng định phân tử khí NH<sub>3</sub> hoàn toàn có thể bị phát hiện bởi sensor khí dựa trên vật liệu Penta-graphene.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ bằng nguồn vốn vay ODA từ Chính phủ Nhật Bản (VN14-P6).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

Chen X., Wong C. K., Yuan C. A. and Zhang G., 2013. Nanowire-based gas sensors. *Sensors Actuators B: Chemical*. 177: 178–195.

Berger C., Song Z. and Li T., 2004. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108(52): 19912–19916.

Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M. and Ohba M., 2004. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. *Carbon*. 42(14): 2929–2937.

Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., Novoselov K. S. and Geim A. K., 2009. The electronic properties of grapheme. *Reviews of modern physics*. 81(1): 109.

Bolotin K. I., Sikes K. and Jiang Z., 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme. *Solid State Communications*. 146(9-10): 351–355.

Zhang S., Zhou J., Wang Q., Chen X., Kawazoe Y., and Jena P., 2015. Penta-graphene: A new

carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 112(8): 2372–2377.

Tien N. T., Thao P. T. B., Phuc V. T. and Ahuja R., 2019. Electronic and transport features of sawtooth penta-graphenenanoribbons via substitutional doping. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 113: 113572.

Wang Z. Y., Dong F. and Shen B., 2016. Electronic and optical properties of novel carbon allotropes. *Carbon*. 101: 77–85.

Yu Z. G. and Zhang Y. W., 2015. A comparative density functional study on electrical properties of layered penta-graphene. *Journal of Applied Physics*. 118: 165706–165712.

Kohn W. and Sham L. J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 140: A1133–A1148.

Delley B., 2000. From molecules to solids with the DMol3 approach. *The Journal of Chemical Physics*. 113: 7756–7764.

Chen X., Yang N. and Ni J. M., 2015. Density-functional calculation of methane adsorption on graphenes. *IEEE Electron Device Lett.* 36:1366–1368.

Taylor J., Guo H. and Wang J., 2001. Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B*. 63: 245407.

Brandbyge M., Mozos J. L., Ordejón P., Taylor J. and Stokbro K., 2002. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*. 65: 165401.

Zhang C.P. and Shao Z. G., 2019. The adsorption behavior of CO<sub>2</sub> and CO on penta-graphene. *Journal of South China normal University (Natural Science Edition)*. 51(1): 11-15.

Ouyang T., Qian Z., Ahuja R. and Liu X., 2018. First-principles investigation of co adsorption on pristine, C-doped and N-vacancy defected hexagonal ALN nanosheets, *Applied surface science*. 439: 196–201.

Wu T., Cao D., Wang X. et al., 2015. Structure of CO<sub>2</sub> monolayer on kcl (1 0 0), *Applied surface science*. 339:1–8.

Xie Y., Huo Y. P. and Zhang J. M., 2012. First-principles study of CO and NO adsorption on transition metals doped (8, 0) boron nitride nanotube, *Applied surface science*. 258 (17): 6391–6397.