

Sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ nghiên cứu sự hình thành tinh thể nano hợp kim Si-Ge

Formation of Si - Ge Alloy Nanocrystals: First-Principles Calculation

Nguyễn Trường Giang^{1, 2, *}, Lê Thành Công¹, Nguyễn Đức Dũng¹,
Ngô Ngọc Hà¹, Trần Văn Quảng²

¹ Trường Đại học Bách khoa Hà Nội – Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

² Trường Đại học Giao Thông Vận Tải, Số 3 Cầu Giấy, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 28-9-2016; chấp nhận đăng: 25-1-2018

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày lý thuyết phiếm hàm mật độ gần đúng gradient tổng quát (DFT-GGA) trong việc tính toán và phân tích sự hình thành cấu trúc tinh thể khối lập phương tâm mặt của hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ (với $x = 0.0625; 0.1875; 0.3125; 0.6250$ và 0.8125). Kết quả cho thấy sự thay thế của các nguyên tử Ge vào các vị trí của Si là ổn định, đồng thời làm gia tăng hằng số mạng tinh thể. Kết quả tính toán này có sự tương đồng với kết quả thực nghiệm có được trên mẫu nano hợp kim Si-Ge chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ.

Từ khóa: Hợp kim Si-Ge, nano tinh thể, phiếm hàm mật độ, gần đúng gradient tổng quát.

Abstract

In this report, we employed first-principles calculation within the framework of density functional theory in generalized gradient approximation to analyze the stability of $Si_{1-x}Ge_x$ alloys ($x = 0.0625; 0.1875; 0.3125; 0.6250$ and 0.8125) in face-centered cubic (FCC) crystal-structure. The results show that the substitution of Ge atoms into Si sites is stable with the relevant compositions and the lattice constant of the alloy is gradually increased with the composition x . These are in good agreement with experimental results obtained from analyses of Si-Ge nanocrystals prepared by co-sputtering method.

Keywords: Si-Ge alloys, nano-crystal, density functional theory, generalized gradient approximation.

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu hợp kim Si-Ge nói chung và các nghiên cứu đặc trưng của vật liệu hợp kim nano tinh thể Si-Ge (NCs Si-Ge) nói riêng được quan tâm bởi nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới do khả năng ứng dụng lớn của loại vật liệu này. Trong lĩnh vực quang điện tử, vật liệu hợp kim Si-Ge được phát triển để chế tạo các thiết bị và linh kiện quang tử tích hợp, các bộ chuyển mạch và phân kênh quang, linh kiện và thiết bị cao tần, thiết bị chiếu sáng và lazer, các linh kiện thiết bị điện tử công suất cao, các linh kiện quang tử nano, đặc biệt là pin mặt trời [1-4], với các chức năng và thông số ưu việt. Việc nghiên cứu và hiểu rõ các tính chất vật lý của vật liệu Si và Ge là điều cần thiết nhằm phát huy những đặc trưng tốt của vật liệu, thúc đẩy việc sử dụng loại vật liệu này một cách phổ biến hơn trong các linh kiện quang điện tử tiên tiến. Tính chất vật lý của vật liệu hợp kim nano tinh thể Si-Ge phụ thuộc vào nhiều thông số cấu trúc, kích thước và tỉ phần của các vật liệu cấu thành (Si và Ge). Đây là hai loại vật liệu bán dẫn vùng cấm xen kẽ hình thuộc cùng nhóm chính thứ IV trong bảng hệ thống tuần hoàn nên chúng có

những tính chất lý hóa tương đối giống nhau. Sự tương đồng về tính chất của vật liệu Si và Ge là lý do để có thể chế tạo các vật liệu hợp kim Si-Ge với các thành phần thay đổi lớn. Sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ trong gần đúng gradient tổng quát (DFT-GGA) chúng tôi tính toán và phân tích sự hình thành và khả năng bền vững của cấu trúc tinh thể khối của hợp kim Si-Ge. Kết quả tính toán này giúp cho việc phân tích sự tạo thành cấu trúc bền vững của hợp kim quan tâm. Kết quả tính toán được so sánh và kiểm nghiệm với kết quả của các nghiên cứu thực nghiệm thu được từ việc nghiên cứu các cấu trúc nano tinh thể Si-Ge bằng phương pháp phún xạ catốt. Sự thay đổi hằng số mạng (a) của hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ vào thành phần x thu được từ các mẫu chế tạo được chỉ ra là phù hợp với kết quả tính toán sử dụng DFT-GGA đưa ra.

2. Kết quả tính toán

2.1. Lý thuyết phiếm hàm mật độ và gần đúng gradient tổng quát

Trong lý thuyết vật liệu hiện đại, người ta thường dùng hàm mật độ là đại lượng trung tâm từ đó mô tả các tính chất của hệ điện tử. Điều này thực tế đã được nêu trong các công trình của L. H. Thomas và E. Fermi ngay từ khi cơ học lượng tử mới ra đời. Về sau, P. Hohenberg và W. Kohn đã đưa ra và chứng minh

* Địa chỉ liên hệ:

Email: giang8279@gmail.com

chặt chẽ hai định lý cơ bản làm thành nền tảng của lý thuyết phiếm hàm mật độ, theo đó năng lượng ở trạng thái cơ bản là một phiếm hàm của mật độ điện tử. Do đó về nguyên tắc có thể mô tả hầu hết các tính chất vật lý của hệ điện tử thông qua hàm mật độ trạng thái. Trong việc thực tế hóa trong các nghiên cứu vật liệu hiện đại, W. Kohn và L. J. Sham đã nêu ra qui trình tính toán để thu được gần đúng mật độ điện tử ở trạng thái cơ bản. Cùng với sự phát triển tốc độ tính toán của máy tính điện tử, lý thuyết DFT ngày nay đã được sử dụng phổ biến và hiệu quả hơn trong rất nhiều ngành khoa học như: vật lý chất rắn, hóa học lượng tử, vật lý sinh học, khoa học vật liệu. Mặc dù vậy, lý thuyết này vẫn còn đang được tiếp tục phát triển và hoàn thiện để có thể tính toán cho các bài toán phức tạp hơn và đòi hỏi độ chính xác cao.

Trung tâm của lý thuyết DFT trong các ứng dụng khoa học vật liệu là phương trình Kohn – Sham. Trong hệ nguyên tử, phương trình này như sau:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1)$$

Trong đó ψ là các quỹ đạo Kohn – Sham; $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle$ là mật độ điện tử; $v_{xc}[\rho]$ là thế tương quan trao đổi được xác định thông qua năng lượng tương quan trao đổi E_{xc} nhờ biến phân theo mật độ, đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong DFT. Năng lượng tương quan trao đổi được xấp xỉ theo các cách khác nhau, phù hợp với điều kiện của bài toán [4-14]. Trong tính toán ở đây, chúng tôi dùng phương pháp xấp xỉ gradient. Theo đó năng lượng tương quan trao đổi được biểu diễn như sau :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d\vec{r} f(\rho, \nabla \rho) \quad (2)$$

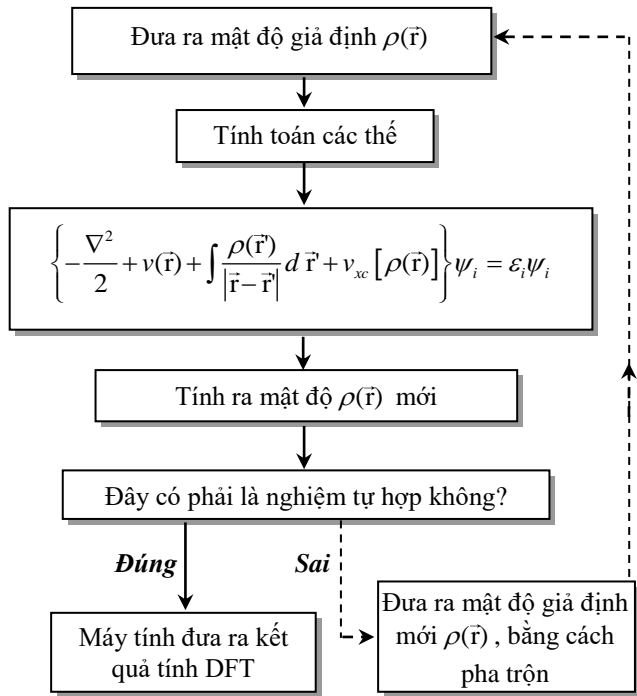
Ở đây ρ là mật độ và $\nabla \rho$ là gradient của nó. Trong phương trình này chúng tôi chọn sơ đồ tính toán của Perdew và các đồng nghiệp (PBE) [7, 8].

Khi thế tương quan v_{xc} được xác định thông qua năng lượng tương quan, việc giải phương trình (1) tiên hành theo phương pháp tự hợp được mô tả theo sơ đồ (hình 1):

Ở đây, phương trình Kohn-Sham thực hiện được giải số để tính tổng năng lượng của hệ điện tử trong ô cơ sở từ đó tìm ra cấu trúc tối ưu bằng cách lấy cực tiểu năng lượng hai giai đoạn: Lần thứ nhất các nguyên tử được dịch chuyển để tìm vị trí có tổng năng lượng nhỏ nhất, lần thứ hai ứng với việc tìm giá trị tổng năng lượng nhỏ nhất theo thể tích ô mạng cơ sở. Điều này được thực hiện nhờ sử dụng phương trình trạng thái Murnaghan (3) [15],

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V/V_0)^{B'_0}}{B'_0 - 1} \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (3)$$

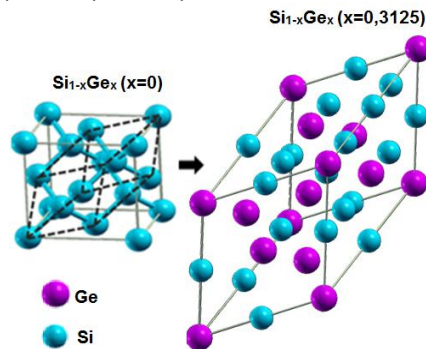
Trong đó, V là thể tích ô mạng cơ sở; V_0 là giá trị thể tích của ô mạng cơ sở ở trạng thái cân bằng; $E(V)$ là tổng năng lượng ứng với thể tích ô mạng cơ sở V ; B_0 là mô đun khối ở trạng thái cân bằng; B'_0 là đạo hàm theo thể tích của mô đun khối ở trạng thái cân bằng.



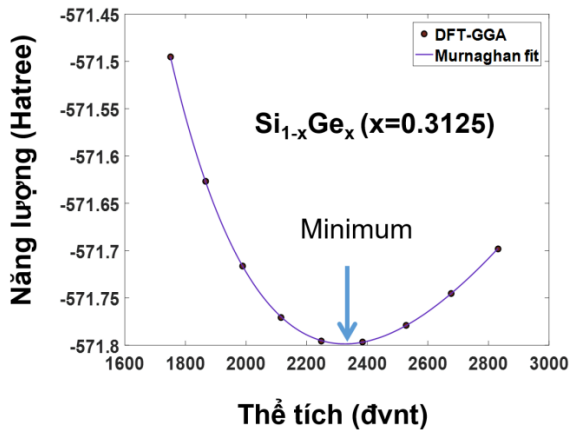
Hình 1: Sơ đồ thực hiện tự hợp để giải phương trình Kohn - Sham

2.2. Kết quả và thảo luận

Trước tiên, chúng tôi sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ trong gần đúng gradient tổng quát tính toán tổng năng lượng cho ô mạng cơ sở biểu diễn trên hình 2. Tổng số nguyên tử Si trong ô cơ sở là 16 nguyên tử, ta lần lượt thay thế các nguyên tử Si bằng nguyên tử Ge với số nguyên tử thay thế là 1, 3, 5, 10, 13 nguyên tử, tương ứng với tỉ phần thay thế là $x = 0.0625; 0.1875; 0.3125; 0.6250$ và 0.8125 .



Hình 2. Ô mạng cơ sở của Si (hình trái) và ô mạng cơ sở mới mô tả sự thay thế 5 nguyên tử Ge cho 5 nguyên tử Si trong ô mạng cơ sở mới [16].



Hình 3. Tổng năng lượng (đơn vị Hartree) cho $Si_{1-x}Ge_x$, ứng với $x = 0.3125$ phụ thuộc thể tích ô cơ sở (đơn vị nguyên tử). Điểm “•” là kết quả tính toán sử dụng DFT-GGA, đường cong liền nét thể hiện các điểm tính toán được fit nhờ phương trình trạng thái Murnaghan (3).

Tổng năng lượng được tính như hàm của thể tích, được tiến hành trên các ô cơ sở với các giá trị x khác nhau, cuối cùng được chuẩn lại bằng phương trình trạng thái Murnaghan (3). Giá trị hằng số mạng có được ứng với giá trị thể tích của ô cơ sở tại nơi có tổng năng lượng là cực tiểu.

Hình 3 biểu diễn kết quả tính toán tổng năng lượng phụ thuộc vào thể tích ô cơ sở của hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ với $x = 0.3125$. Với giá trị của x này, thể tích được thay đổi để tính tổng năng lượng của hệ, trong đó ứng với mỗi thể tích, vị trí các nguyên tử được di dời qua lại (relax) để nó về trạng thái cân bằng, trạng thái có năng lượng nhỏ nhất (lực nguyên tử tác dụng bằng 0). Như vậy hình 3 thể hiện được cấu trúc ổn định của tinh thể. Trạng thái này chính là ứng với giá trị nhỏ nhất của năng lượng (chỉ bởi mũi tên trên hình). Quy trình tính toán được lặp lại như trên với các giá trị khác nhau $x = 0.0625; 0.1875; 0.6250$ và 0.8125 . Các cấu trúc đó đều ổn định và khả dĩ. Tổng hợp các kết quả chúng tôi có được hằng số mạng của ô cơ sở ứng với sự thay đổi thành phần x của Ge trong hợp kim Si-Ge. Sự thay thế Ge trong hợp kim Si-Ge làm thay đổi hằng số mạng a (Å) hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả tính toán hằng số mạng bằng lý thuyết DFT-GGA tương ứng với số nguyên tử Ge thay thế

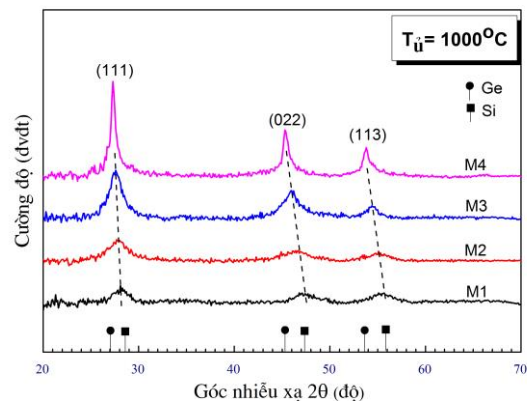
Số nguyên tử Ge thay thế	Tỉ phần x	Hằng số mạng a (Å) của hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$
1	0.0625	5.49489
3	0.1875	5.52901
5	0.3125	5.56499
10	0.6250	5.65954
13	0.8125	5.71917

Kết quả tính toán trên chỉ ra rằng, tinh thể hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ là có khả năng bền vững ứng với các giá trị cụ thể của x ở trên. Điều này thể hiện ở hai điểm: thứ nhất, ứng với một thể tích cố định, các nguyên tử được di dời (relax) để tìm ra vị trí cân bằng (vị trí không có lực tác dụng (atomic force calculation)); thứ hai các giá trị của thể tích thay đổi và giá trị cực tiểu năng lượng cũng đã được tìm thấy ứng với từng giá trị của x . Kết quả này tính toán cũng thể hiện phù hợp ở hai mặt: thứ nhất: hằng số mạng được tìm thấy lớn hơn so với hằng số thực nghiệm đo được (dưới đây). Điều này là phù hợp với xu hướng kết quả nhận được trong các tính toán trên các vật liệu khác sử dụng gần đúng GGA [7, 8]; thứ hai: Ge thay thế vào vị trí của Si, chúng ta cũng chờ đợi sự tăng lên của hằng số mạng do bán kính ion Ge lớn hơn.

Phần tiếp theo trình bày những kết quả đạt được từ các nghiên cứu thực nghiệm chế tạo các nano tinh thể Si-Ge.

3. Thực nghiệm, kết quả và thảo luận

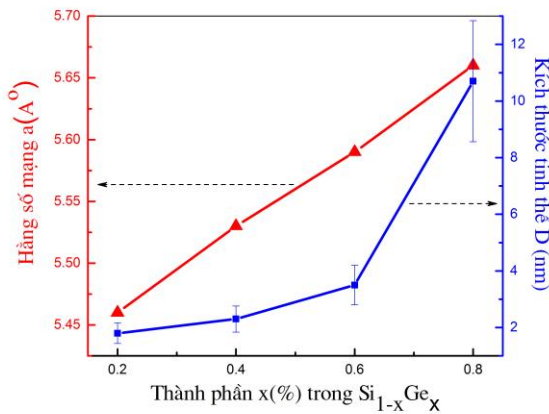
Hệ mẫu $Si_{1-x}Ge_x$ với $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ được tạo ra từ các vật liệu nguồn Si, Ge và SiO_2 tinh khiết, được bốc bay trên đế Quartz phẳng sử dụng hệ đồng phun xạ AJA ATC Orion. Sự thay đổi thành phần của vật liệu Si, Ge và SiO_2 được điều chỉnh thông qua công suất của hệ phun xạ. Chi tiết về quá trình chế tạo mẫu có thể đọc thêm trong các tài liệu tham khảo [16-18]. Các mẫu với tên gọi M1, M2, M3 và M4 ứng với thành phần của Ge lần lượt $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$.



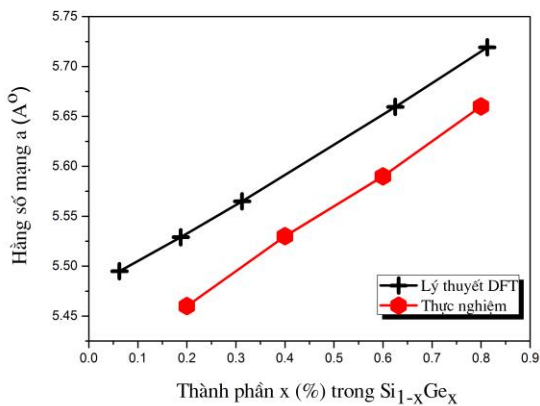
Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M1, M2, M3, M4 sau khi ủ ở nhiệt độ 1000°C. Duy nhất một cấu trúc FCC đơn pha của hợp kim Si-Ge hình thành.

Sau khi phun xạ, các mẫu được kết tinh tại nhiệt độ 1000°C trong môi trường khí N_2 với thời gian 30 phút. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể và hằng số mạng của tinh thể hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$. Phép đo được tiến hành trên hệ nhiễu xạ tia X Bruker D5005 với bước sóng nhiễu xạ $\lambda = 1.5418$ Å (Cu K α). Hình 4 trình bày giản đồ XRD của các mẫu vật liệu Si-Ge đã kết tinh tại

1000°C. Kết quả cho thấy duy nhất một cấu trúc lập phương tâm mặt của hợp kim Si-Ge hình thành với các đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ là $27,45^\circ$; 47° và 53° ứng với các mặt nhiễu xạ lần lượt (111), (022) và (113). Điều này phù hợp với phân tích được chỉ ra trong phần tính toán. Khi thành phần Ge tăng thì đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch chuyển về phía tinh thể Ge với độ rộng bán phổ của đỉnh nhiễu xạ ngày càng giảm.



Hình 5. Hằng số mạng và kích thước tinh thể theo thành phần x trong hợp kim Si_{1-x}Ge_x



Hình 6. So sánh kết quả hằng số mạng thay đổi theo thành phần x trong hợp kim Si_{1-x}Ge_x giữa tính toán lý thuyết DFT –GGA và kết quả thực nghiệm

Hằng số mạng $a(\text{Å})$ của các mẫu vật liệu được tính toán thông qua vị trí các đỉnh nhiễu xạ và chỉ số hkl . Kích thước trung bình của các hạt nano tinh thể $D(\text{nm})$ của hợp kim Si-Ge được xác định bằng công thức Debye-Scherrer [19] như sau:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (4)$$

Trong đó, $K = 0.9$: là hệ số hình dạng, D : là kích thước của tinh thể hợp kim Si-Ge, $\lambda = 1.5418 (\text{Å})$: là bước sóng tia X của nguồn Cu K α , B : là bán độ rộng đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ , θ : là góc tại đỉnh nhiễu xạ. Hình 5 trình bày kết quả tính toán hằng số mạng $a(\text{Å})$ và kích thước hạt nano tinh thể $D(\text{nm})$ với các thành phần x khác nhau.

Kết quả cho thấy khi thành phần Ge trong hợp kim Si-Ge tăng thì hằng số mạng $a(\text{Å})$ và kích thước hạt nano tinh thể $D(\text{nm})$ hợp kim Si-Ge cũng tăng theo. Kết quả này được so sánh với tính toán lý thuyết và được trình bày trên hình 6. Có thể thấy sự tương đồng giữa tính toán lý thuyết và kết quả thực nghiệm, tuy nhiên có sự chênh lệch nhỏ.

Kết quả trên là hợp lý bởi, như đã chỉ ra, GGA thường cho kết quả tính toán lớn hơn so với thực tế. Theo đó, sự chênh lệch giữa kết quả tính toán DFT-GGA là khoảng 3-5% so với kết quả quan sát thực nghiệm [7, 8]. Kết quả tính toán nằm trong giới hạn chênh lệch này cho thấy sự phù hợp tốt giữa tính toán lý thuyết và kết quả đo từ thực nghiệm. Ở đây chúng tôi lưu ý rằng các hạt tinh thể nano với kích thước quan sát thực nghiệm chứa một số khá lớn nguyên tử, khoảng trên 500 nguyên tử. Với một số như vậy, chúng tôi coi gần đúng là khối ba chiều như là một mô hình để thực hiện tính toán. Kết quả thực nghiệm và tính toán thu được trong mô hình này do đó có thể sai khác đôi chút so với thực tế hạt nano do hiệu ứng kích thước. Việc tính toán chính xác hơn kể đến hiệu ứng kích thước này chúng tôi dành cho các nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

Kết quả tính toán sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ trong gần đúng gradient tổng quát đã chỉ ra khả năng bền vững của cấu trúc tinh thể hợp kim Si_{1-x}Ge_x và có thể ứng dụng trong việc nghiên cứu chế tạo tinh thể hợp kim này bằng thực nghiệm. Sự thay đổi hằng số mạng giữa tính toán lý thuyết và kết quả thực nghiệm tiến hành trên hợp kim Si-Ge là phù hợp. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng tìm được một kết quả thực nghiệm thú vị đó là khi tỉ phần x tăng thì kích thước hạt nano tinh thể hợp kim Si-Ge cũng tăng. Điều này gợi ý một hướng phát triển nghiên cứu mới cho bài toán này trong tương lai về nhiệt động học phân tử của hợp kim và hiệu ứng kích thước lượng tử của nó.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2015.11 và Bộ Giáo dục và Đào tạo, đề tài mã số B2016-BKA-31.

Tài liệu tham khảo

- [1]. S. F. Ren, W. Cheng, P. Y. Yu, Phys. Rev. B, 69, (2004) 235.
- [2]. L. S. Lannin, Phys. Rev. B, 16, (1977) 1510.
- [3]. F. Yndurain, Phys. Rev. B, 18, (1978) 2876.
- [4]. H.H. Burke, I.P. Herman, Phys. Rev. B, 48, (1993) 15016.
- [5]. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, (1964) 864.
- [6]. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B, 46, (1992) 6671.
- [7]. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett, 77, (1996) 3865.
- [8]. V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 69, (2004) 075102.
- [9]. E. I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, and D. R. Salahud, Int. J. Quantum Chem, S29, (1995) 61-78.
- [10]. B. Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Norskov, Phys. Rev. Lett, 70, (1993) 3971.
- [11]. B. Hammer and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, (1995) 3487.
- [12]. D. B. Hamann, Phys. Rev. Lett. 76, (1996) 660; P. H. T. Philipsen, G. te Velde, and E.J. Baerends, Chem. Phys. Lett, 226, (1994) 583.
- [13]. M. Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, (1995) 3487.
- [14]. V. Ozolins and M. Körling, Phys. Rev. B, 48, (1993) 18304.
- [15]. P.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30, (1944) 244–247.
- [16]. N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, and N.N.Ha, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 93 (2016) 121-125.
- [17]. N. N. Ha, N. T. Giang, T. T. T. Thuy, N. N. Trung, N. D. Dung, S. Saeed, and T. Gregokiewicz, Nanotechnology, 26, (2015) 375701.
- [18]. N. N. Ha, N. T. Giang, T. N. Khiem, N. D. Dung, and T. Gregokiewicz, Phys. Status Solidi RRL, 10, (2016) 824 – 827.
- [19]. B. D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, 78-100, Addison - Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1st edition, 1956.