

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đoàn Thị Kiều Anh

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA
VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes Mo₂C-**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ
VẬT LÝ CHẤT RẮN**

Hà Nội - 2023

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Đoàn Thị Kiều Anh

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA
VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes Mo₂C-**

Chuyên ngành : Vật lý chất rắn

Mã số : 8 44 01 04

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
VẬT LÝ CHẤT RẮN**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

1. TS. Lương Viết Mùi
2. PGS. TS. Nguyễn Thanh Bình

Hà Nội - 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu, dưới sự hướng dẫn khoa học của TS. Lương Viết Mùi và PGS. TS. Nguyễn Thanh Bình. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn

Đoàn Thị Kiều Anh

LỜI CẢM ƠN

Để có thể hoàn thành đề tài luận văn thạc sĩ này, bên cạnh sự nỗ lực cố gắng của bản thân còn có sự hướng dẫn nhiệt tình của quý Thầy Cô, cũng nhờ sự động viên ủng hộ của gia đình và bạn bè trong suốt thời gian học tập nghiên cứu và thực hiện luận văn thạc sĩ.

Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn và gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến TS. Lương Viết Mùi và PGS.TS. Nguyễn Thanh Bình, các thầy đã hết lòng giúp đỡ, chỉ bảo và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi hoàn thành luận văn này.

Xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn đến toàn thể quý thầy cô trong khoa Vật lý, Học viện Khoa học và Công nghệ đã tận tình truyền đạt những kiến thức quý báu cũng như tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất cho tôi trong suốt quá trình học tập nghiên cứu và cho đến khi thực hiện đề tài luận văn.

Tôi cũng xin chân thành cảm ơn Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF) đã tạo điều kiện và cấp học bổng Mã số: VINIF.2022.ThS.006 trong quá trình tôi học thạc sĩ. Nghiên cứu này cũng là một trong số các kết quả của Nhiệm vụ cấp cơ sở chọn lọc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với tên nhiệm vụ: *“Nghiên cứu các tính chất quang – điện của vật liệu hai chiều định hướng ứng dụng trong các thiết bị quang tử”*, mã số: CSCL05.02/22-23.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn đến gia đình, các anh chị em đồng nghiệp đã hỗ trợ cho tôi rất nhiều trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện đề tài luận văn thạc sĩ một cách hoàn chỉnh.

MỤC LỤC

| | |
|---|-----------|
| MỞ ĐẦU | 1 |
| CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes VÀ HỆ VẬT LIỆU MOLYBDENUM CARBON (Mo₂C-) | 3 |
| 1.1. VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes | 3 |
| 1.1.1. Phương pháp chế tạo và cấu trúc MXenes | 3 |
| 1.1.1.1. Phương pháp chế tạo | 3 |
| 1.1.1.2. Cấu trúc của vật liệu MXenes | 5 |
| 1.1.2. Tính chất của vật liệu MXenes | 9 |
| 1.1.2.1. Tính chất điện..... | 9 |
| 1.1.2.2. Tính chất quang học..... | 9 |
| 1.1.2.3. Tính chất nhiệt điện..... | 10 |
| 1.1.3. Ứng dụng của vật liệu MXenes | 11 |
| 1.1.3.1. Ứng dụng liên quan đến năng lượng | 11 |
| 1.1.3.2. Ứng dụng cho linh kiện điện tử và quang học | 12 |
| 1.1.3.3. Ứng dụng liên quan đến môi trường và y tế | 13 |
| 1.2. VẬT LIỆU MOLYBDENUM CARBON (Mo₂C-) | 14 |
| 1.2.1. Phương pháp chế tạo và cấu trúc Mo ₂ C- | 14 |
| 1.2.1.1. Phương pháp chế tạo | 14 |
| 1.2.1.2. Cấu trúc của vật liệu Mo ₂ C- | 15 |
| 1.2.2. Tính chất và ứng dụng của vật liệu Mo ₂ C- | 16 |
| CHƯƠNG 2. MÔ HÌNH LÝ THUYẾT, MÔ HÌNH TÍNH TOÁN : LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ VÀ LÝ THUYẾT VẬN CHUYỂN BOLTZMANN .. | 17 |
| 2.1. LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ | 17 |
| 2.1.1. Gần đúng Thomas-Fermi- Dirac..... | 17 |
| 2.1.2. Định lý Hohenberg-Kohn | 18 |
| 2.1.3. Phương trình Kohn-Sham | 19 |
| 2.1.4. Phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi..... | 19 |
| 2.2. LÝ THUYẾT VẬN CHUYỂN BOLTZMANN | 21 |
| 2.2.1. Phương trình vận chuyển Boltzmann | 21 |
| 2.2.2. Hiệu suất nhiệt điện | 21 |
| 2.3. CÁC PHẦN MỀM SỬ DỤNG TÍNH TOÁN : VESTA, CASTEP, VASP VÀ BOLTZTRAP CODE | 22 |

| | |
|--|-----------|
| CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN, TÍNH CHẤT QUANG HỌC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU MOLYBDENUM CARBON (Mo₂C-) MXenes | 27 |
| 3.1. Mo₂C- ĐƠN LỚP | 27 |
| 3.1.1. Cấu trúc tinh thể và tính chất điện..... | 27 |
| 3.1.2. Tính chất quang học..... | 30 |
| 3.1.3. Tính chất nhiệt điện..... | 31 |
| 3.2. Mo₂C- ĐA LỚP | 35 |
| 3.2.1. Cấu trúc tinh thể và tính chất điện..... | 35 |
| 3.2.2. Tính chất quang học..... | 38 |
| 3.2.3. Tính chất nhiệt điện..... | 44 |
| KẾT LUẬN | 49 |
| DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ | 50 |
| DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO | 51 |

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ CÁI VIẾT TẮT

| | | |
|------|------------------------------------|--|
| CVD | Chemical vapour deposition | Lắng đọng hơi hóa học |
| TCE | Translucent conductive electrodes | Điện cực dẫn mờ |
| OLED | Organic light-emitting diodes | Diode phát sáng hữu cơ |
| VOC | Volatile organic compounds | Hợp chất hữu cơ dễ bay hơi |
| MRI | Magnetic Resonance Imaging | Chụp cộng hưởng từ |
| DFT | Density Functional Theory | Lý thuyết phiếm hàm mật độ |
| LDA | Local Density Approximation | Phiếm hàm xấp xỉ mật độ địa phương |
| GGA | Generalized Gradient Approximation | Phiếm hàm xấp xỉ biến thiên mật độ tổng quát |
| DOS | Density of states | Mật độ trạng thái |

DANH MỤC CÁC BẢNG

| | |
|--|----|
| Bảng 2.1. Hằng số mạng của vật liệu khối Mo_2C - MXenes..... | 23 |
| Bảng 3.1. Năng lượng vùng cấm, hằng số mạng và độ dài liên kết của đơn lớp Mo_2C - | 28 |
| Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm, hằng số mạng và độ dài liên kết của đa lớp 2D Mo_2C -..... | 36 |

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

| | |
|--|----|
| Hình 1.1. a. Cấu trúc của các pha MAX và các MXenes tương ứng [10]. b. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp MXenes từ các pha MAX [8]. | 5 |
| Hình 1.2. Các thành phần MXenes được báo cáo đến nay [11]. | 6 |
| Hình 1.3. Danh sách các đột phá tổng hợp và xử lý chính trong 10 năm đầu tiên nghiên cứu của MXenes, các thành phần lõi MXenes mới được phát hiện trong thập kỷ đó [12]. | 7 |
| Hình 1.4. Sơ đồ minh họa các cấu trúc MXenes. Ba công thức khác nhau của MXenes: M_2X , M_3X_2 và M_4X_3 , trong đó M là kim loại chuyển tiếp sớm và X là carbon và/hoặc nitơ [10]. | 8 |
| Hình 1.5. Các ứng dụng và tính chất của MXenes [11]. | 11 |
| Hình 1.6. (a) Cấu trúc của pha Mo_2AC MAX điển hình. (b) Hình chiếu từ trên xuống của hệ 2D- Mo_2C nguyên sơ. A và B là hai vị trí rỗng khác nhau. (c) và (d) là các hình chiếu cạnh của Mo_2CF_2 đơn lớp và đa lớp (mô hình 2) [15]. | 15 |
| Hình 2.1. Vùng Brillouin đường k-path chọn theo các điểm đối xứng cao. | 24 |
| Hình 3.1. Cấu trúc đơn lớp Mo_2CF_2 (trái), $Mo_2C(OH)_2$ (giữa) và Mo_2CO_2 (phải). | 27 |
| Hình 3.2. Cấu trúc vùng năng lượng của đơn lớp Mo_2C . | 29 |
| Hình 3.3. Phần thực $\epsilon_1(\omega)$ (a) và phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ (b) của hàm điện môi của các đơn lớp Mo_2C . | 30 |
| Hình 3.4. Suất điện động nhiệt điện S được tính toán ở các nhiệt độ khác nhau như là hàm phụ thuộc vào thế hóa học của các đơn lớp Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ và Mo_2CO_2 . | 33 |
| Hình 3.5. Độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt như là hàm phụ thuộc vào thế hóa học được tính toán ở các nhiệt độ khác nhau của các đơn lớp Mo_2C . | 34 |
| Hình 3.6. Cấu trúc hai lớp (a) và ba lớp (b) theo thứ tự từ trái qua phải của vật liệu Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ và Mo_2CO_2 . | 35 |
| Hình 3.7. Cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu hai lớp và ba lớp Mo_2C . | 37 |
| Hình 3.8. Mật độ trạng thái tổng cộng và từng phần đối với Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ và Mo_2CO_2 phân lớp 2D. | 38 |
| Hình 3.9. Phần thực $\epsilon_1(\omega)$ và phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ của hàm điện môi đối với các cấu trúc đa lớp của Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ và Mo_2CO_2 . | 39 |
| Hình 3.10. Chiết suất của phân lớp 2D Mo_2CF_2 từ đơn lớp đến ba lớp. | 40 |

| | |
|---|----|
| Hình 3.11. Hệ số hấp thụ và hệ số dập tắt của Mo_2CF_2 phân lớp 2D..... | 42 |
| Hình 3.12. Hệ số phản xạ của phân lớp 2D Mo_2CF_2 | 43 |
| Hình 3.13. Độ dẫn quang của phân lớp 2D Mo_2CF_2 | 43 |
| Hình 3.14. Suất điện động nhiệt điện S của các cấu trúc đa lớp Mo_2C - như là một hàm của thế hóa học tại các nhiệt độ khác nhau từ 300 K – 600 K..... | 44 |
| Hình 3.15. Độ dẫn điện của các cấu trúc đa lớp Mo_2C -..... | 46 |
| Hình 3.16. Độ dẫn nhiệt điện tử như là hàm của thế hóa học ứng với các nhiệt độ khác nhau của đa lớp Mo_2C - | 47 |

MỞ ĐẦU

Nitrides, cacbides và cacbonitride là họ vật liệu 2D mới còn được gọi là hệ vật liệu MXenes được phát hiện vào năm 2011 bởi hai nhóm nghiên cứu của GS. Yury Gogotsi và GS. Michel Basoum tại Đại học Drexel, Mỹ [1]. Hiện nay, hệ vật liệu này đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm và nghiên cứu rộng rãi do các đặc tính độc đáo của chúng, bao gồm tính dẫn điện vượt trội, độ trong suốt quang học và điện sắc trong màng mỏng, độ ổn định nhiệt cao, độ bền cơ học tốt và khả năng tạo thành các dung dịch keo có độ ổn định cao trong các dung môi phân cực khác nhau, đặc biệt là cồn và nước. MXenes đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, chẳng hạn như lưu trữ năng lượng, điện tử, và làm sạch môi trường. Lưu trữ năng lượng là ứng dụng đầu tiên của MXenes và là ứng dụng rộng rãi nhất cho đến nay [2], nhưng sau đó nó đã được mở rộng để có thể ứng dụng trong các siêu tụ điện và tất cả các loại pin [2,3]... Các tính chất nổi bật cũng như sự thân thiện với môi trường của hệ vật liệu này được hy vọng sẽ phát triển một thế hệ vật liệu mới. Một số sản phẩm của hệ vật liệu này đã được thương mại hóa, bên cạnh việc cải thiện và nghiên cứu các tính chất, ứng dụng khác. Tuy nhiên, hiện tại, những nghiên cứu trước đây mới chỉ chiếm một phần nhỏ trong những tiềm năng to lớn của hệ vật liệu hai chiều này.

Cho đến nay, hơn 70% tất cả các nghiên cứu về MXenes tập trung vào MXenes được phát hiện đầu tiên, $Ti_3C_2T_x$. Việc khám phá MXenes này mở rộng đến mức, đối với nhiều nhà nghiên cứu, cái tên MXenes đã trở thành đồng nghĩa với $Ti_3C_2T_x$. Tuy nhiên, họ vật liệu MXenes rất lớn và có nhiều vật liệu chưa được khám phá. Sự kết hợp đặc tính độc đáo của chúng mở ra cơ hội cho nhiều ứng dụng khác nhau và khả năng tạo ra các vật liệu mới với nhiều khám phá thú vị.

Trong số vật liệu MXenes, vật liệu Molybdenum carbon (Mo_2C -) được chỉ ra là vật liệu tiềm năng cho nhiều ứng dụng hứa hẹn như ứng dụng trong lưu trữ năng lượng [3,4], thiết bị điện tử, quang học [5] Các nghiên cứu lý thuyết trước đây đã chỉ ra tổng quan về cấu trúc dải năng lượng và tính chất nhiệt điện đáng chú ý của vật liệu Mo_2C -. Các MXenes dựa trên vật liệu này thể hiện tính chất nhiệt điện tốt nhất trong số hơn 35 loại vật liệu MXenes được nghiên cứu [3]. Tuy nhiên, các nghiên cứu mới chỉ tập trung vào cấu trúc đơn lớp của vật

liệu Mo_2C - dưới sự ảnh hưởng bởi các hàm chức năng hóa bề mặt -F, -Cl, -Br, -OH, -O, ... Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các cấu trúc khác nhau từ đơn lớp đến đa lớp của hệ vật liệu này đến các tính chất của vật liệu như tính chất điện, tính chất quang học và tính chất nhiệt điện chưa được tập trung nghiên cứu chi tiết.

Do vậy, tôi lựa chọn đề tài : “*Nghiên cứu tính chất vật lý của vật liệu hai chiều MXenes Mo_2C* ” làm luận văn thạc sĩ của mình.

Luận văn thạc sĩ đặt mục tiêu nghiên cứu về các tính chất điện, tính chất quang học và tính chất nhiệt điện của hệ vật liệu Molybdenum carbon (Mo_2C -) trong hệ hai chiều MXenes từ đơn lớp đến đa lớp dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory) và lý thuyết vận chuyển Boltzmann. Các cấu trúc hai chiều của vật liệu Mo_2C - được tính toán dựa trên nguyên lý đầu tiên của lý thuyết phiếm hàm mật độ, sử dụng máy tính công suất cao để tìm ra tính chất của hệ. Kết quả của luận văn bổ sung tính chất vật lý mới cho hệ vật liệu này, đồng thời đề xuất cấu trúc tối ưu với các tính chất tương ứng định hướng ứng dụng trong các thiết bị điện tử và tích trữ năng lượng.

Cấu trúc luận văn chia làm 3 chương, bao gồm :

Chương 1 : Tổng quan về vật liệu hai chiều MXenes và hệ vật liệu Molybdenum carbon Mo_2C -.

Chương 2 : Mô hình lý thuyết, mô hình tính toán : lý thuyết phiếm hàm mật độ và lý thuyết vận chuyển Boltzmann.

Chương 3 : Nghiên cứu tính chất điện, tính chất quang học và tính chất nhiệt điện của vật liệu Molybdenum carbon (Mo_2C -) MXenes.

CHƯƠNG 1.

TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes VÀ HỆ VẬT LIỆU MOLYBDENUM CARBON (Mo₂C-)

1.1. VẬT LIỆU HAI CHIỀU MXenes

Kể từ khi phát hiện ra graphene và các tính chất độc đáo của nó, vật liệu hai chiều (2D) với các tính chất đặc biệt của chúng trong tính chất cơ học, điện hóa, quang học và điện tử đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm nghiên cứu trong lĩnh vực khoa học vật liệu. Điều này khiến chúng trở nên đặc biệt đối với các ứng dụng khác nhau trong hóa học, y học, công nghệ nano, vật liệu và khoa học kỹ thuật. Phát hiện gần đây bởi nhóm của GS. Gogotsi [1] vào năm 2011 tại Đại học Drexel về một họ hợp chất mới gọi là Nitrides, carbides và carbonitride kim loại chuyên tiếp 2D (MXenes) đã thu hút được sự chú ý đáng kể từ cộng đồng khoa học và đã thúc đẩy mối quan tâm mới đối với vật liệu này.

MXenes đang được nghiên cứu rộng rãi do tính chất của chúng mang lại sự độc đáo và có một số đặc tính giống như graphene. Thứ nhất, cả vật liệu MXenes và graphene đều được tổng hợp bằng cách sử dụng phương pháp tách lớp từ trên xuống từ vật liệu khối của chúng (MAX và than chì). Thứ hai, cả hai vật liệu đều có thể được thay đổi bằng cách điều chỉnh hình thái, tính chất bề mặt và cấu trúc tinh thể của chúng. Ví dụ, độ xốp và độ cong của MXenes và graphene có thể được điều chỉnh thông qua diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng cao hơn, trong khi cấu trúc tinh thể của chúng có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng pha tạp nguyên tử dị loại. Thứ ba, cả MXenes và graphene đều có diện tích bề mặt cao và tính dẫn điện tuyệt vời, có lợi cho các ứng dụng như thiết bị tích trữ năng lượng. Do những điểm tương đồng này, MXenes mang lại triển vọng lớn trong việc lưu trữ và chuyển đổi năng lượng. Tuy nhiên, MXenes có một vài đặc điểm mang tính tiềm năng hơn graphene và những nhóm nguyên tử trong họ vật liệu này hiện đã bắt đầu hình thành một loạt triển vọng ứng dụng mới.

1.1.1. Phương pháp chế tạo và cấu trúc MXenes

1.1.1.1. Phương pháp chế tạo

Vật liệu MXenes được chế tạo từ vật liệu pha MAX có cấu trúc phân lớp của carbides và nitrides với công thức chung $M_{n+1}AX_n$ trong đó n thay đổi từ 1

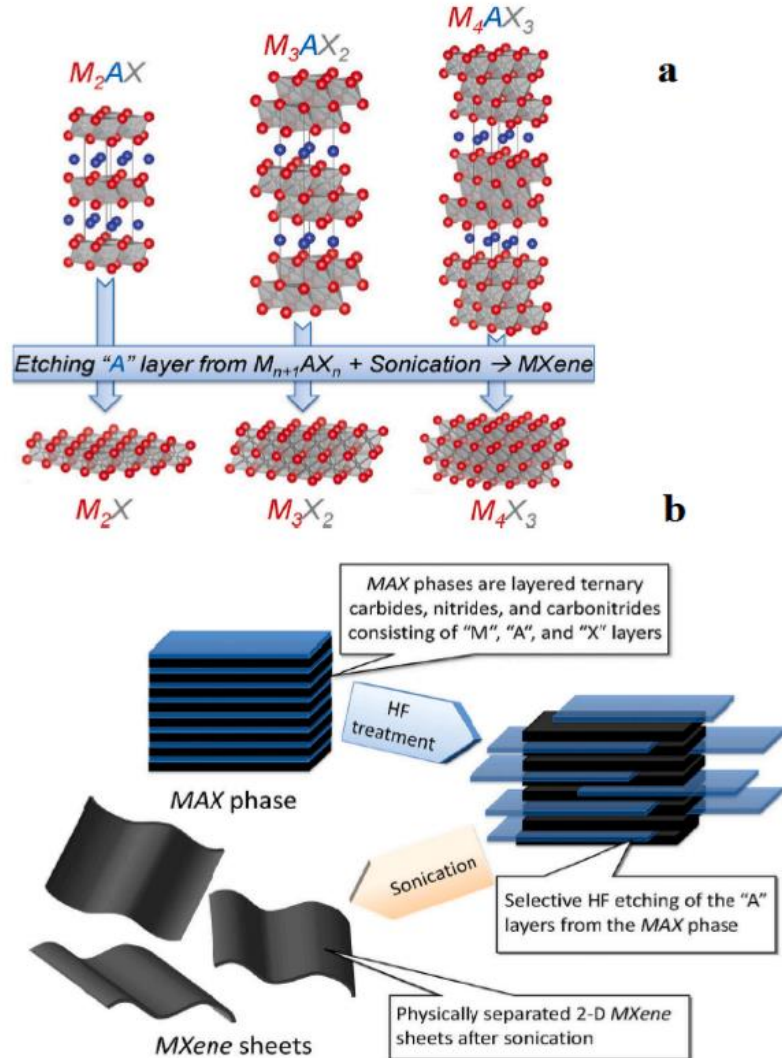
đến 3, M là viết tắt của kim loại chuyển tiếp (nhóm 3–7 trong bảng tuần hoàn), A là nguyên tố thuộc nhóm 12–16 trong bảng tuần hoàn và X là carbon hoặc nitơ [6].

Các kỹ thuật tổng hợp khác nhau đã được áp dụng để tạo ra các MXenes 2D. Phương pháp tổng hợp thông thường của MXenes là phương pháp ăn mòn hóa học âm trong đó các lớp nguyên tử được khắc đa lớp từ trên xuống và các MXenes sẽ được tổng hợp từ vật liệu pha MAX tiền thân của chúng (xem Hình 1.1). Vật liệu pha MAX được ngâm trong dung dịch axit giúp loại bỏ liên kết giữa nguyên tố kim loại chuyển tiếp M và nguyên tố A [7]. Liên kết giữa kim loại chuyển tiếp M và A trong MAX mạnh hơn nhưng do bị axit ăn mòn nên liên kết này bị thay thế bằng các liên kết hydro yếu hơn như $-OH$, $-O$ hoặc $-F$ [1,8].

Kỹ thuật tổng hợp từ trên xuống phổ biến nhất là khắc các lớp nguyên tố A bằng axit flohydric (HF) trong nước. Tuy nhiên, axit HF là một chất axit độc và nguy hiểm cho môi trường do đó người ta thay thế bằng hỗn hợp an toàn hơn của axit clohydric (HCl) và muối florua (như LiF), trong đó phản ứng giữa HCl và muối florua dẫn đến sự hình thành HF, điều này cũng cho thấy sự hình thành florua trong phản ứng này [9]. Trong trường hợp này, thời gian cần thiết để tách lớp vật liệu cần nhiều hơn thời gian cần thiết để khắc axit HF. Trong trường hợp HCl và muối florua là chất ăn mòn, không cần phải có quá trình tách lớp riêng biệt do các ion kim loại như Li^+ có trong dung dịch làm tăng khoảng cách giữa các lớp [9]. Quá trình ăn mòn và tách lớp quyết định các tính chất của MXenes như độ kết tinh, chất lượng lớp, khuyết tật nguyên tử, hư cấu bề mặt và độ dày. Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh rằng các MXenes được điều chế thông qua quá trình ăn mòn bằng axit HF có độ dẫn điện tuyệt vời và cho thấy các khuyết tật nguyên tử thấp.

Ngoài ra còn có các kỹ thuật khác cũng được báo cáo để ăn mòn các lớp nguyên tố A, chẳng hạn như trộn HF với các axit khác (ví dụ: HNO_3), bao gồm dung môi hữu cơ chứa flo; tạo ra phản ứng giữa vật liệu pha MAX và muối nóng chảy (Molten salt etching) (ví dụ: $ZnCl_2$), trong đó các lớp nguyên tố A sẽ được thay thế bằng Zn và sau đó được loại bỏ bằng HCl. Ngoài phương pháp khắc từ trên xuống, MXenes được sản xuất từ các phương pháp tổng hợp từ dưới lên, chẳng hạn như lắng đọng hơi hóa học (Chemical vapour deposition-

CVD). Hơn nữa, MXenes cũng đã được thử nghiệm sản xuất từ các tiền chất pha không MAX hoặc một số phương pháp khác như: khắc bằng tia cực tím (Ultra-violet light-induced etching), tổng hợp điện hóa (Electrochemical synthesis).



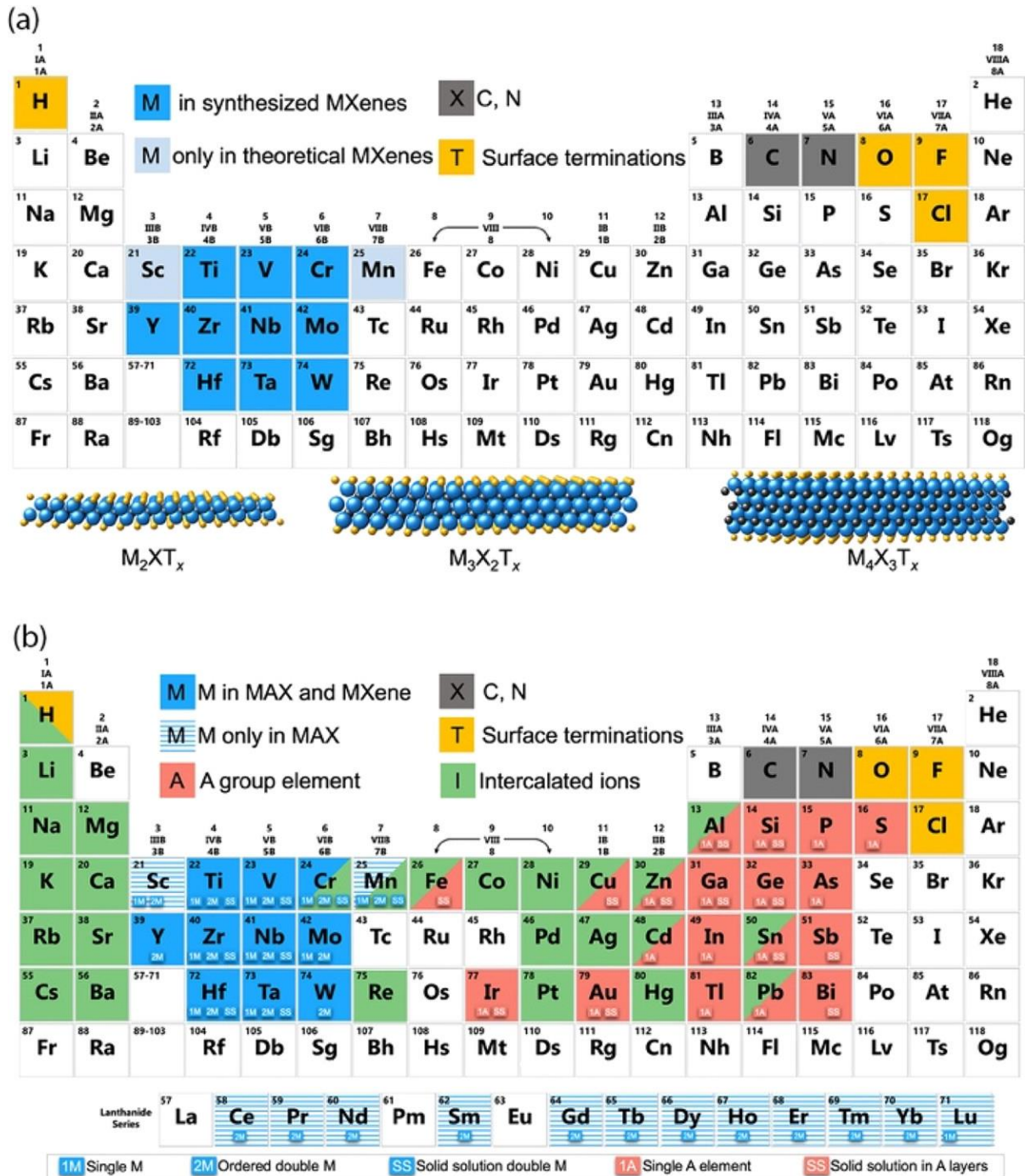
Hình 1.1. a. Cấu trúc của các pha MAX và các MXenes tương ứng [10].

b. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp MXenes từ các pha MAX [8].

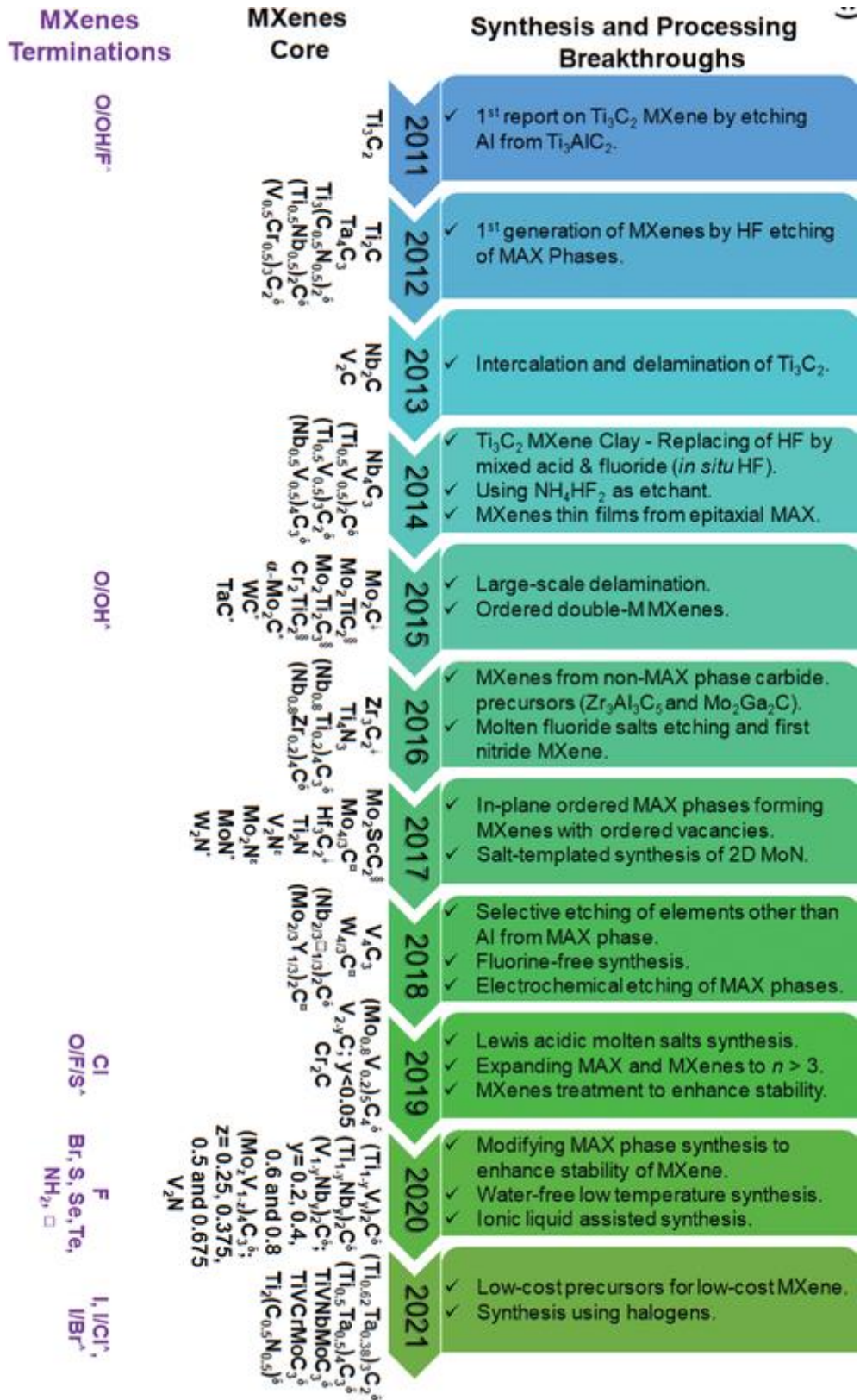
1.1.1.2. Cấu trúc của vật liệu MXenes

Công thức chung của MXenes là $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1-3$) trong đó M là viết tắt của kim loại chuyển tiếp như Ti, Nb, Zr, V, Hf, Sc, Mo, Cr,... X là cacbon và/hoặc nitơ, và T_x là các nhóm chức bề mặt như oxy, hydroxyl, clo và/hoặc fluorine liên kết với các lớp bên ngoài của M như trong Hình 1.2 [11]. Do nhiều thành phần nguyên tử khác nhau có thể kết hợp trong cấu trúc, dẫn đến kết quả là một sự mở rộng của các dẫn xuất MXenes. Hình 1.3 cho thấy rất nhiều nhóm vật liệu đã được nghiên cứu và báo cáo cho đến nay. Tính đến nay, họ MXenes đã

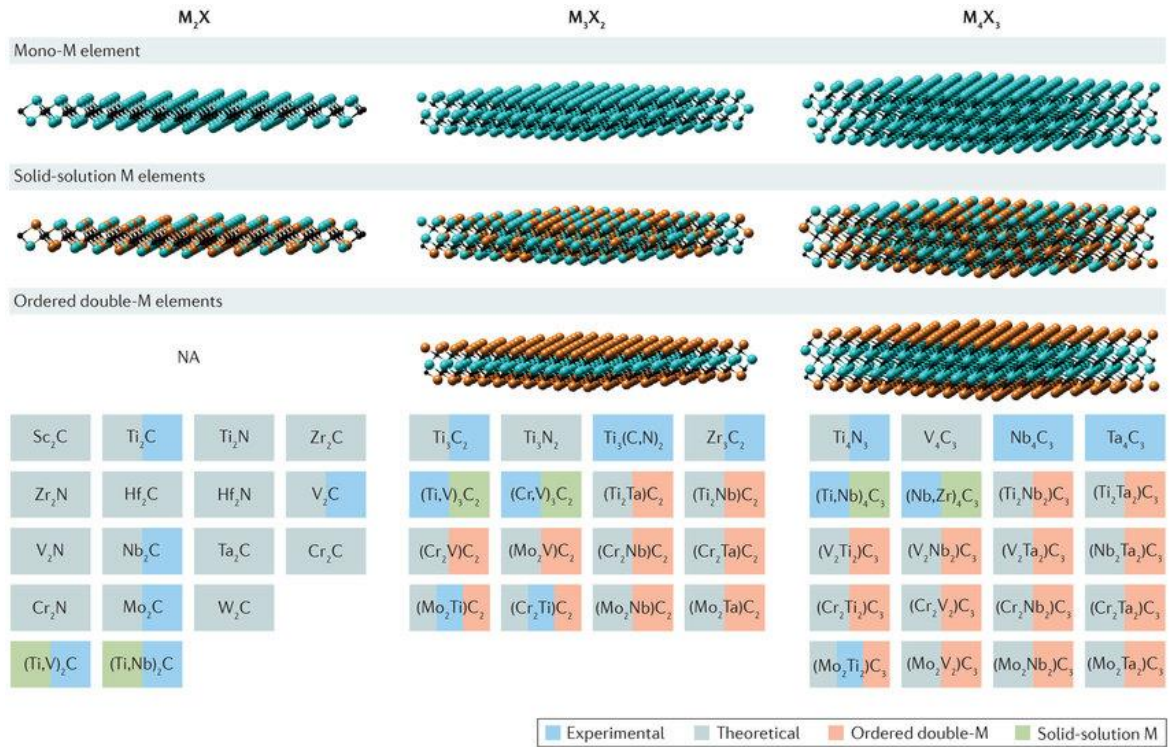
bao gồm một số vật liệu như Ti_2C , V_2C , Fe_2C , Nb_2C , Mo_2C , Cr_2C , Ta_2C , Ti_3C_2 , Hf_3C_2 , Cr_3C_2 , Nb_4C_3 , $Mo_{1.33}C$, Cr_2N , Ti_4N_3 , Ti_3CN , $(V_{0.5}, Cr_{0.5})_3C_2$, $(Ti_{0.5} Nb_{0.5})_2C$, Mo_2ScC_2 , $Mo_2Ti_2C_3$, $(Nb_{0.8}Ti_{0.2})_4C_3$ và $(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_4C_3$. [11]



Hình 1.2. Các thành phần MXenes được báo cáo đến nay [11].



Hình 1.3. Danh sách các đột phá tổng hợp và xử lý chính trong 10 năm đầu tiên nghiên cứu của MXenes, các thành phần lõi MXenes mới được phát hiện trong thập kỷ đó [12].



Hình 1.4. Sơ đồ minh họa các cấu trúc MXenes. Ba công thức khác nhau của MXenes: M_2X , M_3X_2 và M_4X_3 , trong đó M là kim loại chuyển tiếp sớm và X là carbon và/hoặc nitơ [10].

Hình 1.4 cho thấy sơ đồ cấu trúc chi tiết của MXenes. Các MXenes bao gồm một kim loại chuyển tiếp M được xếp đối xứng theo hình lục giác và các phân tử X nằm giữa các lớp M liền kề [10]. Các MXenes có V, Ti, Nb, Cr, Mo, Zr, Sc, Hf, Ta, Y và W ở vị trí M đã được nghiên cứu trước đây, và một số MXenes đã được nghiên cứu thực nghiệm. Theo báo cáo trước đây [12], cấu hình chính của MXenes có thể được chia thành hai loại chính, tùy thuộc vào sự sắp xếp của các nguyên tử M . Cấu hình MXenes với hai nguyên tử M khác nhau sắp xếp trong mặt phẳng và tạo thành chuỗi quay của các phân tử M^1 và M^2 bên trong lớp M , được gọi là i -MX. Hầu hết, i -MX có công thức chung là $(M^1_{4/3}M^2_{2/3})XT_x$. Trong một số trường hợp, các phân tử M^1 và M^2 , được đặt trong các mặt phẳng nguyên tử riêng biệt, trong đó các phân tử M^2 nằm ở các lớp bên trong và các phân tử M^1 nằm ở bề mặt bên ngoài, được gọi là o -MX. o -MX được thể hiện bằng hai công thức hóa học như $(M^1_2M^2)X_2T_x$ và $(M^1_2M^2_2)X_3T_x$. Sự sắp xếp o -MX hoàn hảo có tỷ lệ M^2 so với M^1 là 2:2 hoặc 1:2, xuất phát từ tỷ lệ phần trăm song song của các điểm khung kim loại khác nhau trong cấu trúc MXenes. Ngược lại, i -MX, chỉ được ưu tiên khi tỷ lệ M^2 so với M^1 là 1:2 và sự thay đổi kích thước giữa M^1 và M^2 tốt nhất là 0,2 Å [13].

1.1.2. Tính chất của vật liệu MXenes

1.1.2.1. Tính chất điện

MXenes 2D sở hữu các tính chất điện khác nhau do các kết hợp có thể có của các nguyên tố M, A và X. Các thuộc tính điện của MXenes đóng một vai trò quan trọng trong rất nhiều ứng dụng. Nhìn chung, tất cả các MXenes nguyên sơ đều có tính chất kim loại tương tự như tiền chất MAX của chúng; tuy nhiên, các nhóm chức bề mặt có ảnh hưởng đến các thuộc tính điện của chúng vì các MXenes được chức năng hóa đã được dự đoán là kim loại hoặc chất bán dẫn, tùy thuộc vào các nguyên tố và các nhóm chức bề mặt [14]. Người ta đã dự đoán rằng các MXenes với các nguyên tố M thuộc cùng một nhóm trong bảng tuần hoàn (các nguyên tố có cùng số hóa trị electron) sẽ thể hiện tính chất cùng loại với cùng chức năng hóa bề mặt. Ví dụ, các MXenes dựa trên Ti-, Zr- và Hf- có cùng loại chức năng bề mặt trong đó các phần tử M nằm trong cùng một nhóm của bảng tuần hoàn sẽ hiển thị cùng một tính chất điện. Hơn nữa, các hàm bề mặt -F và -OH có tác dụng tương tự đối với cấu trúc điện tử của MXenes vì chúng sẽ chỉ cần một điện tử để lấp đầy lớp vỏ quỹ đạo nguyên tử ngoài cùng của chúng; trong khi, nhóm -O sẽ ảnh hưởng khác đến tính chất điện của MXenes vì oxy cần hai electron để lấp đầy lớp vỏ quỹ đạo nguyên tử ngoài cùng [14, 15].

Tuy nhiên, một số loại MXenes khi được chức năng hóa bề mặt thì chuyển từ trạng thái kim loại sang trạng thái bán dẫn. Để hiểu được sự biến đổi của MXenes từ kim loại sang chất bán dẫn, một nghiên cứu cấu trúc điện tử của MXenes có và không có nhóm chức năng hóa đã được thực hiện [15]. M_2X nguyên sơ thể hiện tính chất kim loại có mức năng lượng Fermi nằm ở dải d của kim loại chuyển tiếp (M) được thể hiện bằng các tính toán phân tử [14]. Dải p của C/N (X) có trong hầu hết MXenes nằm dưới dải d của kim loại chuyển tiếp M với một vùng cấm nhỏ. Do chức năng hóa của -F, -OH hoặc -O, một loại dải năng lượng mới hình thành bên dưới năng lượng Fermi [14]. Điều này xảy ra do sự lai hóa của quỹ đạo d từ kim loại chuyển tiếp M và quỹ đạo p từ -F hoặc -O.

1.1.2.2. Tính chất quang học

Người ta cũng đã xác nhận rằng MXenes sở hữu các tính chất quang học độc đáo [2,5]. Các MXenes cho thấy sự hấp thụ mạnh mẽ trong vùng cực tím

(Ultraviolet – UV) do sự dịch chuyển giữa các dải năng lượng. Các tính chất quang học của MXenes dựa trên cấu trúc và loại nguyên tố M, X và nhóm chức bề mặt. Các MXenes riêng biệt giữ các đỉnh plasmonic bao phủ toàn bộ vùng nhìn thấy và cận hồng ngoại. Thông thường, bằng cách giảm bớt hệ số chiết suất (n) trong MXenes, các đỉnh kích thích chính trong vùng quang học của chúng chuyển thành năng lượng vượt trội. Ví dụ: MXenes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) dày 1 nm có thể hấp thụ 3% ánh sáng khả kiến và biểu thị màu lục khi truyền tải, với đỉnh hấp thụ điển hình chỉ ở 1,6 eV, trong khi MXenes (V_2CT_x) biểu thị màu xanh lam lục khi truyền tải, với hấp thụ đỉnh thấp hơn trong vùng UV-có thể nhìn thấy-gần hồng ngoại [16]. Như vậy, bằng cách thay đổi các thành phần trong MXenes, các đặc tính quang học của họ vật liệu này có thể được điều chỉnh phù hợp với những ứng dụng cụ thể.

Hơn nữa, đã có báo cáo rằng MXenes có tính đàn hồi cơ học tuyệt vời khi bị biến dạng, và dải năng lượng của các cấu trúc này có thể được điều chỉnh bằng cách áp dụng biến dạng, giúp phát triển các ứng dụng của chúng trong các thiết bị quang điện tử (chẳng hạn như Sc_2CO_2 , Ti_2CO_2 , và Zr_2CO_2 sở hữu sự chuyển đổi vùng năng lượng gián tiếp sang trực tiếp ở biến dạng lần lượt là 2%, 3% và 8%) [16].

1.1.2.3. Tính chất nhiệt điện

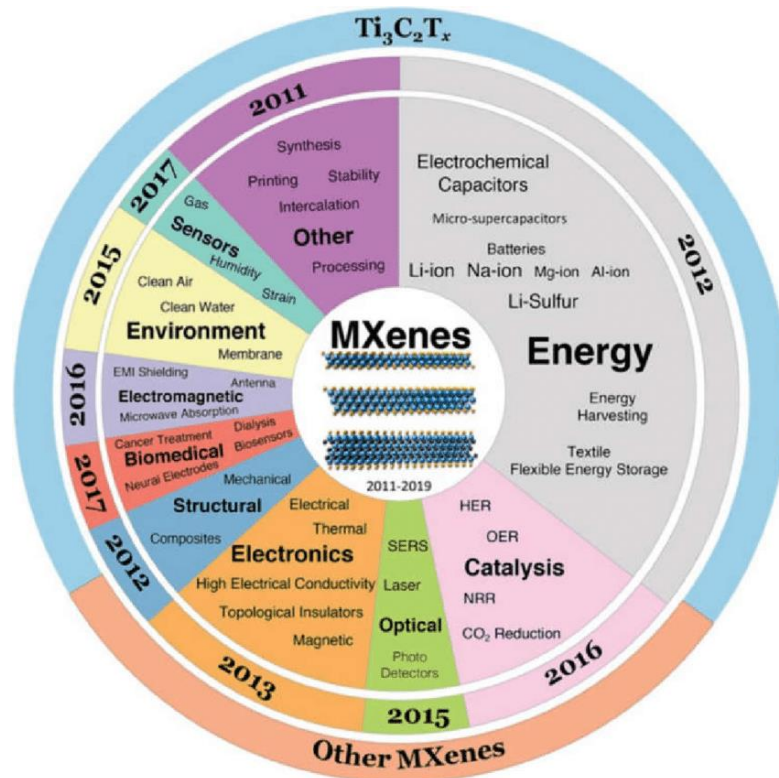
MXenes đã được giới thiệu là vật liệu nhiệt điện đầy hứa hẹn cho các ứng dụng chuyển đổi năng lượng ở nhiệt độ cao do bản chất gốm vốn có của chúng. Người ta đã dự đoán rằng các MXenes kim loại có tính chất nhiệt điện kém, trong khi các MXenes bán dẫn phù hợp làm vật liệu nhiệt điện [3]. Ví dụ, Nb_2CF_2 , dưới dạng MXenes có tính chất kim loại, thể hiện hệ số công suất nhiệt điện kém hơn, trong khi các MXenes bán dẫn (ví dụ Mo_2CF_2) thể hiện hệ số công suất nhiệt điện tương đối tốt hơn so với MXenes kim loại. Người ta nhận thấy rằng hệ số công suất nhiệt đáng kể của Mo_2CF_2 là do hợp nhất của các dải năng lượng phẳng và phân tán gần với biên năng lượng (*band edge*). Loại cấu trúc dải điện tử này cung cấp cả độ dẫn điện cao và hệ số Seebeck đáng kể ở nồng độ hạt tải (*carrier concentration*) thấp [17]. Ngoài ra, các đặc tính nhiệt điện của MXenes dựa trên Mo (Mo_2CT_x , Mo_2TiCT_x và $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{T}_x$) đã được đo và báo cáo trong nghiên cứu trước đây [17]. Trong số các MXenes này, $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ đã được chỉ ra là MXenes dựa trên Mo có hệ số công suất nhiệt điện

vượt trội, do cấu trúc dải điện tử của nó, bao gồm nhiều dải phẳng gần mức Fermi hơn so với Mo_2CO_2 và $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3\text{O}_2$.

1.1.3. Ứng dụng của vật liệu MXenes

Sự kết hợp của nhiều loại kim loại chuyển tiếp và các nguyên tố A (nguyên tố nhóm 12-16) với carbon và nitơ đã đưa MXenes trở thành vật liệu linh hoạt đầy hứa hẹn cho nhiều ứng dụng khác nhau. Ngoài tính dẫn điện vượt trội và diện tích bề mặt cao hơn, MXenes còn mang tính chất hóa học bề mặt phong phú và các đặc tính tuyệt vời khác nhờ các nhóm chức bề mặt (-OH, -O, -F). Do những lý do này, nhiều ưu điểm khác của MXenes đã xuất hiện khiến chúng phù hợp với các ứng dụng trong nhiều lĩnh vực (xem Hình 1.5).

Mặc dù đã có nhiều nỗ lực để tìm ra các thuộc tính đặc biệt của họ vật liệu này, nhưng vẫn còn rất nhiều nghiên cứu chưa được tiến hành để hiểu đầy đủ về các thuộc tính và ứng dụng liên quan của chúng. Dưới đây chúng tôi sẽ trình bày một số ứng dụng phổ biến của vật liệu MXenes.



Hình 1.5. Các ứng dụng và tính chất của MXenes [11].

1.1.3.1. Ứng dụng liên quan đến năng lượng

Nhiều nghiên cứu đã báo cáo về việc sử dụng MXenes cho ứng dụng điện hóa [2, 18]. Các lớp M trong MXenes giúp đẩy nhanh quá trình vận chuyển

điện tử thông qua điện cực, hỗ trợ khả năng lưu trữ điện tích ở tốc độ đáng kể và một oxit M giống như bề mặt hỗ trợ các điểm hoạt động oxi hóa khử cho quy trình lưu trữ điện dung. Mối tương quan này làm cho MXenes trở thành vật liệu điện cực thuận lợi cho các loại pin và siêu tụ điện đặc biệt. Hơn nữa, các khoảng trống xen kẽ ở kích thước nano giữa các lớp 2D tạo điều kiện thuận lợi cho sự vận chuyển ion nhanh chóng và tạo ra các vật liệu lai [18]. Các bề mặt của MXenes có thể được tùy chỉnh theo các tương tác oxi hóa khử.

MXenes đã được đánh giá trong các loại ứng dụng lưu trữ năng lượng khác nhau, liên quan đến pin lưu huỳnh kim loại, oxy kim loại và pin ion kim loại. Trong pin Na-S (K-S/Li-S), MXenes thể hiện khả năng hấp phụ polysulfua hiệu quả, khả năng xúc tác và độ dẫn điện cao. Ngoài ra, chúng có thể được áp dụng như một rào cản đối với việc vận chuyển polysulfide trên chất nền chứa Li, bộ thu dòng điện và bộ phân tách [19]. Việc kết hợp MXenes với các loại vật liệu 2D khác nhau hoặc cấu hình kết hợp với chất liệu pin giúp các điện cực của pin có khả năng tốc độ cao, dung lượng cao hơn và tuổi thọ dài hơn. MXenes không chỉ cải thiện điện tích và vận chuyển ion trong điện cực mà còn hoạt động như chất kết dính dẫn điện.

1.1.3.2. Ứng dụng cho linh kiện điện tử và quang học

Ứng dụng của MXenes có thể được điều chỉnh thông qua việc thay đổi bề mặt và cấu trúc khối của chúng. Chức năng làm việc có thể thay đổi và độ dẫn lớn thúc đẩy một hàng rào năng lượng nhỏ để truyền vào hố thế và những hiện tượng này cho phép sử dụng MXenes dưới dạng điện cực dẫn mờ (translucent conductive electrodes, TCE) trong điốt quang tử và diode phát sáng hữu cơ (organic light-emitting diodes, OLED). OLED bao gồm TCE dựa trên MXene ($Ti_3C_2T_x$) với 5,1 eV có khả năng lượng tử bên ngoài là ~28,5%, tương quan với OLED thương mại [20]. MXenes ($Ti_3C_2T_x$) đã được sử dụng trong quang điện để thay đổi tương tác giao diện điện cực cho phương pháp trừu tượng hóa điện tích vượt trội.

Nhiều MXenes đã được sửa đổi để ứng dụng điện cực trong mạch logic, bóng bán dẫn màng mỏng và hiệu ứng trường. Các MXenes được điều chỉnh với hoạt động cảm biến khí có thể phát hiện các loại khí không phân cực (ethanol, axeton và amoniac) và hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compounds-VOC), ở nhiệt độ khí quyển, nhờ mạng lưới lõi kim loại và các

nhóm chức hoạt động ở bề mặt dẫn đến khả năng hấp phụ mạnh. Một cảm biến khí được chế tạo bằng MXenes ($Ti_3C_2T_x$) mang lại tỷ lệ phần trăm tín hiệu trên tạp âm cao hơn và ngưỡng thử nghiệm đặc biệt đối với VOC kém hơn so với các vật liệu 2D hiện có làm cảm biến khí ở nhiệt độ khí quyển.

Ngoài ra, MXenes đã được sử dụng làm cảm biến biến dạng, cảm biến sinh học, robot mềm và bộ truyền động [21]. Titan cacbua MXenes ($Ti_3C_2T_x$) được biến đổi bằng rượu polyvinyl để điều chỉnh dưới dạng gel hydro cảm biến biến dạng cho thấy khả năng tự phục hồi nhanh chóng với khả năng nhạy phức tạp do cấu hình 3D của các lớp MXenes trong hệ thống hydrogel [21]. Một MXene ($Ti_3C_2T_x$) được sửa đổi bằng cellulose và được sử dụng làm bộ truyền động mềm trên màng polycacbonat cho thấy phản ứng nhanh và khả năng truyền động ít năng lượng hơn. Ngoài ra, cacbua titan được biến đổi với các chất tiềm năng khác đã làm MXenes cho thấy hiệu suất cảm biến sinh học vượt trội nhờ tính ưa nước, tính hóa học bề mặt phong phú và phản ứng điện hóa tuyệt vời.

1.1.3.3. Ứng dụng liên quan đến môi trường và y tế

Độc tính sinh học không đáng kể của các cấu hình MXenes khác nhau, chẳng hạn như Nb_2CT_x , $Ta_4C_3T_x$ và $Ti_3C_2T_x$, cùng với hiệu suất chuyển đổi quang nhiệt (*photothermal*) và cộng hưởng plasmon của chúng, khiến vật liệu này thuận lợi cho việc điều trị ung thư [22]. MXenes ($Ta_4C_3T_x$) đã thu hút sự quan tâm đặc biệt nhờ khả năng quang nhiệt lớn hơn (~44,7%) so với MXenes ($Ti_3C_2T_x$) [22].

MXenes đã cho thấy hiệu quả khi được sử dụng cho các ứng dụng tăng thân nhiệt khối u và giúp vận chuyển thuốc theo hướng đích của hình ảnh chụp cộng hưởng từ (Magnetic Resonance Imaging, MRI) [22]. Khả năng chống tích tụ và bám bẩn sinh học của vi khuẩn và vi sinh vật của MXenes cao hơn dẫn đến một lựa chọn tốt hơn cho màng khử muối và lọc dưới dạng thiết bị cấy ghép. Khả năng loại bỏ urê của MXenes ($Mo_2TiC_2T_x$ và $Ti_3C_2T_x$) thông qua hấp phụ hiệu quả hơn nhiều so với chất hấp phụ hiện có tạo ra con đường dẫn đến sự phát triển của thiết bị lọc máu phục hồi chức năng. Khả năng hấp phụ rộng lớn đối với các chất độc gốc urê xuất hiện từ các khoảng trống mỏng giữa các lớp MXenes tích điện và biến đổi, đóng vai trò là các điểm hấp phụ.

1.2. VẬT LIỆU MOLYBDENUM CARBON (Mo_2C -)

Có thể thấy các nghiên cứu trước đây đã thực hiện với một số MXenes như $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$, $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{T}_x$ và V_2C -, với nhiều ứng dụng khác nhau và chỉ ra tổng quan về cấu trúc năng lượng vùng cấm, nhưng nghiên cứu tường minh về tính chất điện, tính chất quang học và tính chất nhiệt điện của từng vật liệu và sự ảnh hưởng của các lớp đến các tính chất này vẫn chưa được tập trung nghiên cứu. Là một nhóm vật liệu tiềm năng trong họ MXenes, Mo_2C - gần đây đã thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu do những ưu điểm trong phương pháp tổng hợp, sự linh hoạt trong cấu trúc và các tính chất độc đáo của chúng.

1.2.1. Phương pháp chế tạo và cấu trúc Mo_2C -

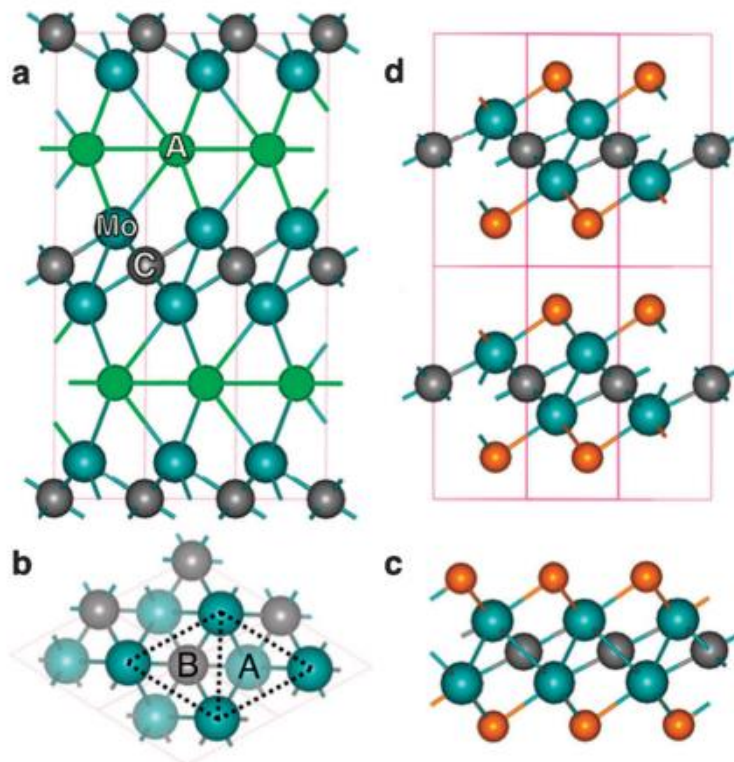
1.2.1.1. Phương pháp chế tạo

Các tấm nano 2D Mo_2C - có thể được chế tạo bằng cách tách lớp của vật liệu 3D Mo_2AC trong chất rắn pha MAX (được mô tả trong Hình 1.6a) bằng cách loại bỏ các nguyên tố "A" với dung dịch axit thích hợp. Ví dụ, người ta dự đoán rằng Mo_2InC , có năng lượng tách lớp thấp và tính dị hướng hằng số đàn hồi cao giữa C_{11} và C_{33} , do đó có thể là một vật liệu pha MAX thích hợp cho quá trình tách lớp để thu được các tấm nano Mo_2C - 2D [23]. $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ MAX cũng được phát hiện ra là có khả năng tổng hợp Mo- MXene vào năm 2015 [24]. Do bản chất kim loại của liên kết Mo–Ga yếu hơn liên kết Mo–C, có đặc tính cộng hóa trị/kim loại/ion hỗn hợp nên Mo-MXenes có thể dễ dàng được tổng hợp từ vật liệu này. Năm 2016, Halim cùng cộng sự [25] đã báo cáo Mo_2CT_x MXenes bằng cách ăn mòn chọn lọc Ga từ $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ bằng cách sử dụng các sản phẩm gốc HF và axit HF.

Mo-MXenes cũng được chứng minh là pha duy nhất của họ MXenes có thể được tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp lắng đọng hơi hóa học (CVD). Gần đây, Xu và cộng sự. [26] đã báo cáo quá trình tổng hợp CVD của các tinh thể alpha- Mo_2C 2D siêu mỏng, chất lượng cao, quy mô lớn và đã chứng minh khả năng triệt tiêu nhiệt độ siêu dẫn với độ dày giảm dần. Tuy nhiên, những thách thức lớn vẫn còn tồn tại trong sự tăng trưởng CVD của các mẫu đơn lớp Mo_2C -.

1.2.1.2. Cấu trúc của vật liệu Mo_2C -

Ô đơn vị của Mo_2C - 2D sau khi loại bỏ lớp A trong pha MAX là một mạng lục giác và bao gồm hai nguyên tử Mo và một nguyên tử C tạo thành một cấu trúc với ba lớp nguyên tử trong đó lớp C được kẹp giữa hai lớp Mo. Trong quá trình tách lớp vật liệu trong các thí nghiệm, các bề mặt của MXenes được chức năng hóa với các nhóm F, OH và/hoặc O do dung dịch axit được sử dụng. Trong nghiên cứu lý thuyết trước đây, người ta đã dự đoán rằng các MXenes được chức năng hóa trên toàn bộ bề mặt cho thấy ưu điểm về mặt nhiệt động hơn [15]. Do đó, vì trong các tấm Mo_2C -, nguyên tử Mo đều nằm trên cả hai bề mặt, nên cần có hai nhóm chức F, OH hoặc O để chức năng hóa toàn bộ bề mặt. Để hiểu rõ hơn về sự thay đổi điện tử, chúng tôi cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhóm chức bề mặt khác nhau của Mo_2C - khi chức năng hóa với F, OH và O.



Hình 1.6. (a) Cấu trúc của pha Mo_2AC MAX điển hình. (b) Hình chiếu từ trên xuống của hệ 2D- Mo_2C nguyên sơ. A và B là hai vị trí rỗng khác nhau. (c) và (d) là các hình chiếu cạnh của Mo_2CF_2 đơn lớp và đa lớp (mô hình 2) [15].

Có một số vị trí của các nhóm chức để chức năng hóa MXenes đã được báo cáo [15]. Trên mỗi bề mặt của MXenes, tồn tại hai loại vị trí rỗng (Hình 1.6b): các vị trí rỗng không có và có nguyên tử carbon bên dưới, được ký hiệu

là A và B, tương ứng. Do đó, tùy theo vị trí tương đối của các nhóm chức hóa học gắn với nguyên tử Mo, có thể có bốn cấu hình khác nhau đối với các nhóm chức của hệ Mo_2C^- . Mô hình 1: hai nhóm chức nằm trên đỉnh của hai nguyên tử Mo. Mô hình 2: hai nhóm chức nằm ở vị trí rỗng A (Hình 1.6c). Mô hình 3: một trong các nhóm chức nằm tại vị trí rỗng A và nhóm chức còn lại tại vị trí rỗng B. Mô hình 4: hai nhóm chức nằm tại vị trí rỗng B. Để xác định cấu hình ổn định nhất cho từng loại chức năng hóa, các vị trí nguyên tử và tham số mạng của bốn mô hình trên được tối ưu hóa hoàn toàn. Khazaei cùng cộng sự [3] đã báo cáo rằng cấu trúc Mo_2C^- với chức năng hóa F và OH ổn định nhất với mô hình 2, trong khi mô hình 4 là bền vững nhất với Mo_2CO_2 .

1.2.2. Tính chất và ứng dụng của vật liệu Mo_2C^-

Molybdenum carbon (Mo_2C^-) được dự đoán có nhiều đặc tính tuyệt vời, chẳng hạn như công suất cao, độ bền cơ học vượt trội và tính linh hoạt tốt. Do đó, vật liệu này có tiềm năng lớn cho nhiều ứng dụng hứa hẹn như ứng dụng trong lưu trữ năng lượng [3,4], thiết bị điện tử, quang học [5],

Khazaei cùng cộng sự [3] đã nghiên cứu tổng quan hơn 35 loại vật liệu MXenes từ đơn lớp đến đa lớp, và cho thấy kết quả tính toán với vật liệu Mo_2C^- được coi là một ứng cử viên đầy triển vọng làm vật liệu nhiệt điện hiệu suất cao. Ngoài ra, Mo_2C^- được nghiên cứu như là vật liệu cực dương cho pin Li-ion cũng như trong các ứng dụng khác nhau bao gồm điện tử và lưu trữ năng lượng [4]. Khả năng kiểm soát độ rộng vùng cấm của vật liệu là rất quan trọng đối với ứng dụng của nó trong lĩnh vực thiết bị điện tử. Là một vật liệu có triển vọng thú vị cho các ứng dụng lưu trữ năng lượng và điện tử, nghiên cứu khả năng kiểm soát cấu trúc điện tử và khoảng cách vùng năng lượng của Mo_2C^- sẽ tăng cường đáng kể tiềm năng của hệ vật liệu này.

CHƯƠNG 2.
MÔ HÌNH LÝ THUYẾT, MÔ HÌNH TÍNH TOÁN :
LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ VÀ LÝ THUYẾT
VẬN CHUYỂN BOLTZMANN

2.1. LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT: Density Functional Theory) là một lý thuyết được dùng để mô tả hệ điện tử tương tác xuất phát từ những phương trình rất cơ bản của vật lý lượng tử. Trong lý thuyết này, các tính chất của hệ N điện tử được biểu diễn qua hàm mật độ điện tử, là hàm của 3 biến số tọa độ không gian và là đại lượng vật lý đo được trong thực nghiệm. Đây là một lợi thế vì khi số điện tử N trong một hệ tăng lên, hàm sóng phụ thuộc vào $3N$ biến số tọa độ trở nên rất phức tạp và khó giải hơn. Vì vậy, lý thuyết DFT có ưu điểm lớn và hiện nay đang được sử dụng rộng rãi nhất trong việc mô phỏng và tính toán các tính chất vật lý của vật liệu.

2.1.1. Gần đúng Thomas-Fermi-Dirac

Lý thuyết phiếm hàm mật độ ban đầu của các hệ lượng tử là phương pháp Thomas–Fermi được đề xuất vào năm 1927 trong các bài báo của Thomas [27] và Fermi [28]. Mặc dù phép tính gần đúng của chúng không đủ chính xác để tính toán cấu trúc điện tử ngày nay nhưng cách tiếp cận này đã minh họa cách thức hoạt động của lý thuyết phiếm hàm mật độ. Phép gần đúng là coi động năng của hệ các electron là một phiếm hàm tường minh của mật độ, được lý tưởng hóa là các electron không tương tác trong một chất khí đồng nhất với năng lượng tương tác giữa các electron được gần đúng bằng năng lượng tương tác tĩnh điện. Cả Thomas và Fermi đều bỏ qua năng lượng trao đổi (*exchange*) và tương quan (*correlation*) giữa các electron; tuy nhiên, điều này đã được mở rộng bởi Dirac [29] vào năm 1930, người đã xây dựng phiếm hàm xấp xỉ mật độ địa phương (Local Density Approximation, LDA) vẫn được sử dụng cho đến ngày nay. Điều này dẫn đến phiếm hàm năng lượng cho các electron tại trường ngoài $V_{ext}(\vec{r})$ được viết như sau:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3r n(\vec{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.1)$$

2.1.2. Định lý Hohenberg-Kohn

Năm 1964, Hohenberg và Kohn đã xây dựng lý thuyết hàm mật độ như một lý thuyết chính xác của các hệ nhiều hạt electron [30]. Công thức áp dụng cho mọi hệ gồm các hạt tương tác với nhau và với trường ngoài $V_{ext}(\vec{r})$ bao gồm mọi bài toán về electron và hạt nhân cố định, trong đó có thể viết Hamiltonian như sau:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Lý thuyết phiếm hàm mật độ dựa trên hai định lý được chứng minh bởi Hohenberg và Kohn như sau:

- Định lý I. Đối với một hệ bất kỳ có các hạt tương tác trong một trường thế bên ngoài $V_{ext}(\vec{r})$ thì thế năng $V_{ext}(\vec{r})$ được xác định duy nhất, (sai khác hằng số cộng), bởi mật độ hạt ở trạng thái cơ bản $n_0(\vec{r})$.

Điều này đã rút ra hệ quả I: Vì số electron N của hệ và thế năng bên ngoài quy định Hamiltonian của hệ, nên các hàm sóng của hệ nhiều hạt cho tất cả các trạng thái (cơ bản và kích thích) được xác định. Do đó, tất cả các tính chất của hệ hoàn toàn được xác định khi biết mật độ trạng thái cơ bản $n_0(\vec{r})$.

- Định lý II. Có thể xác định một hàm phổ quát cho năng lượng $E[n]$ theo mật độ các electron $n(\vec{r})$, có giá trị đối với mọi thế năng bên ngoài $V_{ext}(\vec{r})$. Đối với bất kỳ $V_{ext}(\vec{r})$ cụ thể nào, năng lượng trạng thái cơ bản chính xác của hệ là giá trị cực tiểu tổng thể của hàm này và mật độ $n(\vec{r})$ cực tiểu hóa hàm chính là mật độ trạng thái cơ bản chính xác $n_0(\vec{r})$.

Mặc dù các định lý Hohenberg và Kohn chứng minh rằng mật độ electron hoàn toàn có thể trở thành đại lượng cơ bản của bài toán nhiều hạt, nhưng họ

không cho thông tin cụ thể về cách tìm mật độ electron chính xác. Phương pháp Kohn–Sham sau đó đã dẫn đến các phép tính gần đúng rất hữu ích đã làm cho DFT trở thành phương pháp được sử dụng phổ biến nhất cho các tính toán cấu trúc điện tử của vật liệu [31].

2.1.3. Phương trình Kohn-Sham

Kohn–Sham đã đề xuất các phép tính gần đúng mà hiện nay là cơ sở của hầu hết các tính toán để đưa ra các dự đoán cho các tính chất của vật chất ngưng tụ và các hệ thống phân tử lớn.

Các phương trình Kohn – Sham là các hàm sóng điện tử đơn lẻ, chỉ phụ thuộc vào ba biến không gian trong hàm sóng $\psi_i(\vec{r})$. Việc giải một hệ các phương trình tự hợp của Kohn – Sham phụ thuộc vào các lời giải $\{\psi_i\}$ qua sự phụ thuộc vào hàm mật độ electron $n(\vec{r})$ của thể Hartree và thể tương quan – trao đổi (V_H và V_{xc}) lần lượt như các biểu thức dưới đây:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (2.4)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.5)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2.6)$$

trong đó, $V_H(\vec{r})$ là năng lượng tương tác tĩnh điện cổ điển của hàm mật độ electron bao gồm cả phần tự tương tác (self-interaction).

$V_{xc}(\vec{r})$ là năng lượng tương quan trao đổi.

2.1.4. Phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi

Trong nhiều năm qua đã có nhiều công bố trong các tài liệu nghiên cứu liên quan đến hơn 100 phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi $E_{xc}(n)$. Tuy nhiên, chúng có thể được phân loại thành 3 lớp quan trọng đó là các phiếm hàm xấp xỉ mật độ địa phương (Local Density Approximation, LDA), các phiếm

hàm xấp xỉ biến thiên mật độ tổng quát (Generalized Gradient Approximation, GGA), và các phiếm hàm lai hóa.

Phương pháp LDA là năng lượng tương quan và trao đổi đầu tiên và đơn giản nhất, dựa trên hai giả định :

- Năng lượng tương quan trao đổi chỉ phụ thuộc vào giá trị địa phương của mật độ điện tử.

- Năng lượng tương quan trao đổi được coi là năng lượng của khí điện tử không đồng nhất.

Phương pháp LDA là phép lấy gần đúng đối với hệ điện tử thật với mật độ điện tử không đồng nhất. Khi đó, năng lượng tương quan trao đổi $E_{xc}(n)$ được xác định bằng tổng đóng góp của từng điện tử trong không gian và đóng góp của mỗi điện tử là độc lập. Trong phương pháp LDA, phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi được xác định bởi biểu thức:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) dr \quad (2.7)$$

trong đó ε_{xc} là năng lượng tương quan trao đổi trên mỗi hạt của khí điện tử đồng nhất có mật độ $n(\vec{r})$. Nó có thể được chia thành 2 phần:

- ε_x là năng lượng trao đổi của một điện tử trong khí điện tử đồng nhất
- ε_c là phần tương quan không có biểu thức tường minh mà được tính bằng phương pháp số, sử dụng mô phỏng Monte Carlo lượng tử của khí điện tử đồng nhất của Ceperly và Alder.

Phiếm hàm xấp xỉ gần đúng mật độ địa phương LDA mô tả chính xác đối với các hệ có mật độ thay đổi chậm, nhưng nó không thể mô tả chính xác liên kết hydro, liên kết Van der Waals, và năng lượng tương đối. Đặc biệt là đối với các hệ có mật độ điện tử không đồng nhất cao thì phương pháp LDA thường không đem lại kết quả tốt.

LDA chỉ lấy mật độ điện tử địa phương, trong khi phiếm hàm xấp xỉ biến thiên mật độ tổng quát (GGA) có tính đến sự đóng góp từ đạo hàm bậc nhất của mật độ điện tử $\nabla n(\vec{r})$ tại mỗi tọa độ. Trong phương pháp này, phiếm hàm năng lượng tương quan trao đổi GGA được xác định bởi biểu thức:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})), \nabla n(\vec{r}) dr \quad (2.8)$$

Trong thực tế, GGA cải thiện một số kết quả tính năng lượng liên kết và đáng tin cậy hơn so với LDA, và điều này làm cho phương pháp GGA trở thành một trong những phương pháp chính xác và quan trọng nhất của DFT. Hai phiên bản GGA quan trọng hay được sử dụng là PBE được đề xuất bởi các tác giả Perdew-Burke-Ernzerhof năm 1996 và RPBE được đề xuất bởi Hammer-Hansen-Nörskov năm 1999.

2.2. LÝ THUYẾT VẬN CHUYỂN BOLTZMANN

2.2.1. Phương trình vận chuyển Boltzmann

Lý thuyết vận chuyển nhằm mục đích mô tả dòng các hạt tải điện tử dưới tác dụng của trường ngoài. Để mô tả các đặc tính vận chuyển của khí điện tử, chúng ta cần biết hàm phân bố của khí điện tử. Sự phân bố sẽ cho chúng ta biết cách các electron được phân bố trong không gian động lượng hoặc không gian k (và không gian năng lượng), từ đó tất cả các thuộc tính vận chuyển có thể được đánh giá.

Khi hệ ở trạng thái cân bằng, hàm phân phối chỉ đơn giản là hàm Fermi-Dirac. Hàm phân bố này mô tả khí điện tử cân bằng và không phụ thuộc vào bất kỳ va chạm nào có thể có. Trong khi các va chạm sẽ liên tục loại bỏ các electron từ trạng thái này sang trạng thái khác, thì sự phân bố dòng của các electron luôn được đưa ra bởi hàm Fermi-Dirac miễn là không có tác động bên ngoài nào làm xáo trộn trạng thái cân bằng.

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.9)$$

Khi lệch khỏi trạng thái cân bằng, hàm phân bố phụ thuộc vào tọa độ không gian (\vec{r}), động lượng (\vec{p}) và thời gian (t), được đặc trưng bởi hàm $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Hàm phân bố này là xác suất để tìm thấy một hạt với động lượng đã cho trong một thể tích cụ thể tại thời điểm nhất định.

2.2.2. Hiệu suất nhiệt điện

Kết quả thống kê cho thấy hơn 60% năng lượng bị thất thoát không có ích trên toàn thế giới, hầu hết ở dạng nhiệt thải. Do đó, các vật liệu nhiệt điện

hiệu suất cao (thermoelectric - TE) có thể chuyển đổi nhiệt trực tiếp và thuận nghịch thành năng lượng điện đã thu hút sự chú ý ngày càng tăng của các nước và viện nghiên cứu [40]. Hệ thống nhiệt điện là một công nghệ chuyển đổi năng lượng thân thiện với môi trường với ưu điểm là kích thước nhỏ, độ tin cậy cao, không gây ô nhiễm và khả thi trong phạm vi nhiệt độ rộng. Hiệu suất của vật liệu nhiệt điện được đo bằng công thức ZT được định nghĩa là:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.10)$$

Giá trị của ZT càng lớn, hiệu suất của vật liệu nhiệt điện càng lớn. Về mặt lý thuyết, để có được ZT lớn, cả hệ số Seebeck (S) và độ dẫn điện (σ) phải lớn, hay hệ số công suất ($S^2 \sigma$) đạt tối đa, trong khi độ dẫn nhiệt (κ) phải được giảm thiểu. Độ dẫn nhiệt có thể được giảm thiểu một cách hiệu quả bằng cách tăng cường sự tán xạ phonon tại các cạnh, bề mặt, các biên năng lượng... Tuy nhiên, việc tối đa hóa S và σ không đơn giản vì cả S và σ đều được liên kết chặt chẽ với cấu trúc điện tử của hệ vật liệu và thường hoạt động ngược nhau: vật liệu có hệ số Seebeck cao thì có tính dẫn điện kém và ngược lại. Do đó, cần có sự cân bằng giữa hệ số Seebeck và độ dẫn điện ở nồng độ hạt tải loại p hoặc n cụ thể để tối đa hóa hệ số công suất. Thêm vào đó những chất được khoa học tìm thấy có ZT cao thì giá thành lại rất đắt đỏ. Những trở ngại như vậy đã khiến công nghệ nhiệt điện trở nên khó khăn khi triển khai các dự án áp dụng thực tiễn.

2.3. CÁC PHẦN MỀM SỬ DỤNG TÍNH TOÁN : VESTA, CASTEP, VASP VÀ BOLTZTRAP CODE

Các cấu trúc tinh thể của Mo₂C- phân lớp 2D được xây dựng bằng cách sử dụng phần mềm VESTA [32]. Các tham số của vật liệu khối được sử dụng để xây dựng và điều chỉnh các cấu trúc đơn lớp và đa lớp như hiển thị trong Bảng 2.1.

Các tọa độ nguyên tử (vị trí Wyckoff) và hằng số mạng được lấy từ các báo cáo trước đó [3] và được tối ưu hóa bằng phép tính hàm GGA-PBE như được chỉ ra ở Bảng 2.1 với giá trị hội tụ là 5×10^{-6} eV/nguyên tử. Liên kết của Mo-C và Mo-nhóm chức rất mạnh với các đặc tính cộng hóa trị, kim loại và ion hỗn hợp. Tuy nhiên, liên kết của các nhóm chức bề mặt như F-F, OH-OH, O-O tương đối yếu và dễ phản ứng hơn, cho phép tách lớp dễ dàng từ vật liệu khối

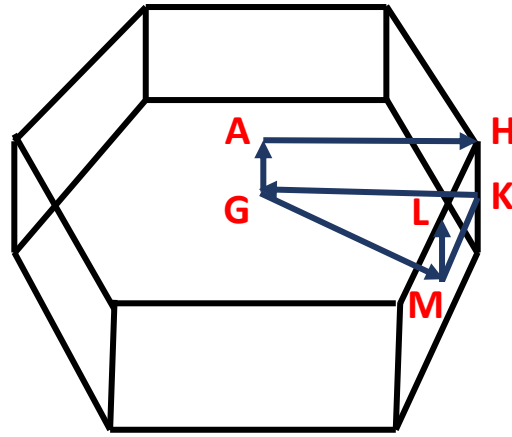
[33]. Cấu trúc của đơn lớp và đa lớp của vật liệu Mo_2C - được xây dựng trong VESTA bắt đầu từ ô đơn vị $1 \times 1 \times 1$ của tinh thể khối và làm cho giá trị của trục c lớn hơn năm lần so với giá trị của khối, do đó thu được supercell $1 \times 1 \times 5$. Số lớp được tăng lên bằng cách thêm một lớp vào ô đơn vị trong khi vẫn giữ cố định tham số mạng dọc theo trục c . Cấu trúc từ đơn lớp đến đa lớp được tối ưu hóa mỗi khi thêm một lớp. Trong quá trình tối ưu hóa cấu trúc của đơn lớp và đa lớp, vùng Brillouin được lấy mẫu bằng cách sử dụng một bộ điểm k Monkhorst–Pack lần lượt là $12 \times 12 \times 1$ và $12 \times 12 \times 6$.

Bảng 2.1. Hằng số mạng của vật liệu khối Mo_2C - MXenes.

| MXenes | Atom | x | y | z |
|--|-----------------|----------|----------|----------|
| Mo_2CF_2 | Mo ₁ | 0,333 | 0,667 | 0,368 |
| | Mo ₂ | 0,667 | 0,333 | 0,632 |
| | C | 0,000 | 0,000 | 0,500 |
| | F ₁ | 0,667 | 0,333 | 0,184 |
| | F ₂ | 0,333 | 0,667 | 0,816 |
| $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ | Mo ₁ | 0,667 | 0,333 | 0,630 |
| | Mo ₂ | 0,333 | 0,667 | 0,369 |
| | C | 0,000 | 0,000 | 0,500 |
| | O ₁ | 0,667 | 0,333 | 0,187 |
| | O ₂ | 0,333 | 0,667 | 0,813 |
| | H ₁ | 0,667 | 0,333 | 0,052 |
| | H ₂ | 0,333 | 0,667 | 0,948 |
| Mo_2CO_2 | Mo ₁ | 0,429 | 0,500 | 0,336 |
| | Mo ₂ | 0,571 | 0,500 | 0,664 |
| | C | 0,500 | 0,000 | 0,500 |
| | O ₁ | 0,051 | 0,000 | 0,190 |
| | O ₂ | 0,949 | 0,000 | 0,810 |

Cấu trúc dải điện tử của Mo_2C - phân lớp 2D được tính toán dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) trong phiếm hàm xấp xỉ biến thiên mật độ tổng

quát GGA-PBE. Các tính toán được thực hiện trong CASTEP code [34], VASP code [35] với năng lượng cắt sóng phẳng (Energy cut-off) lần lượt là 450 eV và 520 eV. Trong tất cả các tính toán, lưới điểm k Monkhorst-Pack được sử dụng để tạo ra mật độ điện tích ban đầu, cụ thể là $5 \times 5 \times 1$ trong CASTEP code và $41 \times 41 \times 1$ trong VASP code. Các giá trị này được lựa chọn trên cơ sở những tính toán trước của nhóm nghiên cứu [3]. Các cấu trúc điện tử được tính toán dọc theo đường k -points đối xứng cao $G - A - H - K - G - M - L - H$ trong vùng Brillouin đầu tiên.



Hình 2.1. Vùng Brillouin đường k -path chọn theo các điểm đối xứng cao.

Các tính chất quang học của Mo_2C - phân lớp 2D được tính từ hàm điện môi phức phụ thuộc tần số sau khi áp dụng hiệu chỉnh kéo để giải thích bản chất trạng thái kích thích của các tính chất quang học. Hàm điện môi phức thể hiện phản ứng tuyến tính của hệ đối với trường điện từ bên ngoài và bao gồm phần thực và phần ảo như sau:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.11)$$

trong đó, ω là tần số quang và $\varepsilon_1(\omega)$ và $\varepsilon_2(\omega)$ lần lượt là phần thực và phần ảo của hàm điện môi. Phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ được xác định bằng công thức :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{cv}(k)|^2 \cdot \delta(E_c^k - E_v^k - \hbar\omega) d^3k \quad (2.12)$$

trong đó δ là sự dịch chuyển, $|M_{cv}(k)|^2$ là phần tử ma trận động lượng và E_c^k và E_v^k lần lượt là năng lượng của dải dẫn cực đại (CBM) và dải hóa trị cực đại (VBM).

Phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ của hàm điện môi có thể thu được từ phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ bằng cách sử dụng quan hệ Kramers–Kronig [36, 37].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.13)$$

trong đó, P là giá trị chính và ω' là tần số mà phương trình đang được tích hợp.

Từ hàm điện môi phức phụ thuộc vào tần số, các tham số quang học khác như hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$, chiết suất $n(\omega)$, hệ số dập tắt $k(\omega)$, hệ số phản xạ $R(\omega)$ [38] và độ dẫn điện (σ) [27] được tính toán bằng cách sử dụng phương trình sau, trong đó c là tốc độ ánh sáng:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (2.17)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega\varepsilon_2}{4\pi} - \frac{i\omega(\varepsilon_1 - 1)}{4\pi} \quad (2.18)$$

Tính chất nhiệt điện của các đơn lớp và đa lớp của Mo₂C- được chức năng hóa với F, O và OH trên cơ sở lý thuyết vận chuyển Boltzmann và nguyên lý đầu tiên của DFT đã được khảo sát. Mặc dù thời gian hội phục xấp xỉ là một tham số không đổi trong các tính toán, nhưng việc so sánh các đặc tính nhiệt điện của MXenes vẫn có thể được chứng minh. Điều này là do tất cả các Mo₂C- được khảo sát đều có cấu trúc lục giác giống nhau và ban đầu tất cả chúng đều thuộc cùng một họ vật liệu là các pha MAX. Do đó, có thể dự đoán rằng các cơ chế tán xạ điện tử trong các Mo₂C- là tương tự nhau. Điều này làm cho việc so sánh các kết quả nhiệt điện có ý nghĩa. Kết quả tính toán của DOS và các tính

chất nhiệt điện được trình bày và so sánh ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 300–600 K cho tất cả các cấu trúc đơn lớp và đa lớp.

BoltzTraP code [39] đã cung cấp phương pháp tính toán hiệu quả và ổn định về mặt số học để thu được các biểu diễn giải tích của năng lượng giả hạt. Điều này đã được áp dụng rộng rãi cho việc giải phương trình vận chuyển Boltzmann cho các lĩnh vực đa dạng như chất siêu dẫn, chất dẫn điện trong suốt các pha liên kim loại. Ứng dụng của nó đặc biệt phổ biến đối với nghiên cứu tính chất nhiệt điện của vật liệu. Cụ thể là các trị riêng trong phương trình Kohn-Sham được đưa vào để tính tích phân xác định hàm phân bố vận chuyển. Hàm phân bố này lại được tích phân theo năng lượng để thu được các đại lượng Λ và sau cùng là các hệ số nhiệt điện σ , S , κ_e xác định bởi các phương trình dưới đây:

$$\sigma(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \Xi(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2.19)$$

Hệ số Seebeck được xác định từ điều kiện :

$$\overrightarrow{E}_{ef} = S \nabla T \quad (2.20)$$

$$S = -\frac{1}{eT} (\Lambda^{(0)})^{-1} \Lambda^{(0)} \quad (2.21)$$

trong đó,

$$\Lambda_{ij}^{(\alpha)} = \int d\varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \mu)^{\alpha} T D_{ij}(\varepsilon) \quad (2.22)$$

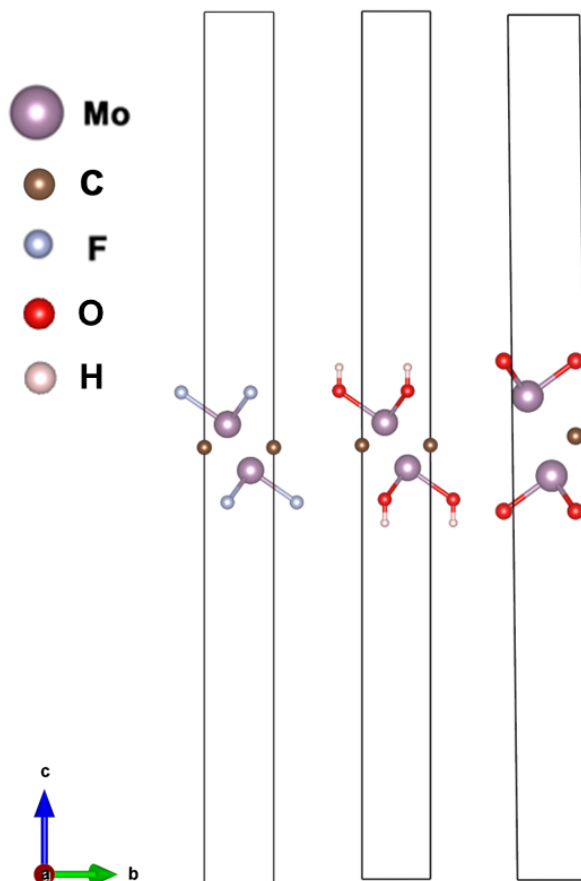
và trong biểu diễn này, độ dẫn nhiệt điện tử được xác định như sau:

$$\kappa_{ij}^e = \frac{1}{e^2 T} \left(\Lambda_{ij}^{(2)} - \sum_{l,k=x,y,z} \Lambda_{il}^{(1)} \Lambda_{lk}^{(0)-1} \Lambda_{kj}^{(1)} \right) \quad (2.23)$$

CHƯƠNG 3.
NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN, TÍNH CHẤT QUANG HỌC
VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU MOLYBDENUM
CARBON (Mo₂C-) MXenes

3.1. Mo₂C- ĐƠN LỚP

3.1.1. Cấu trúc tinh thể và tính chất điện



Hình 3.1. Cấu trúc đơn lớp Mo₂CF₂ (trái), Mo₂C(OH)₂ (giữa) và Mo₂CO₂ (phải).

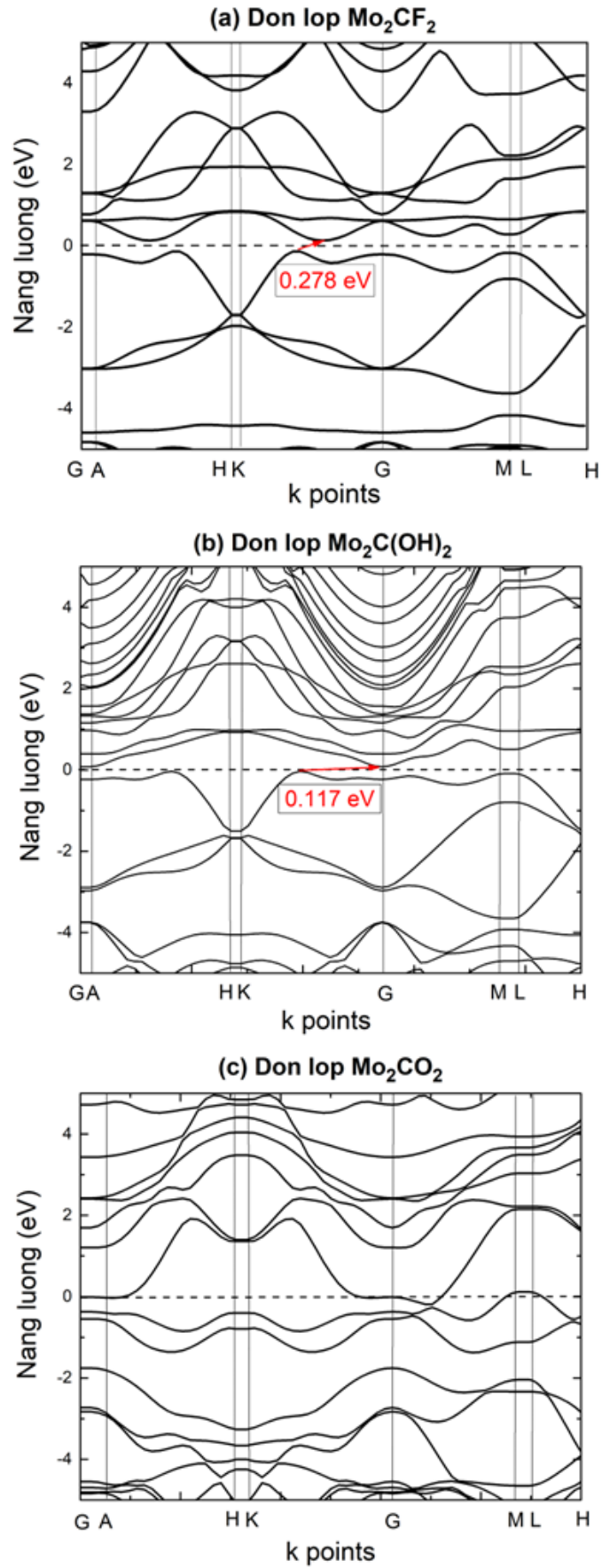
Hình 3.1 minh họa cấu trúc của các vật liệu Mo₂C- đơn lớp với các nhóm chức khác nhau. Các vật liệu Mo₂CF₂, Mo₂C(OH)₂ và Mo₂CO₂ có cấu trúc bao gồm một lớp nguyên tử C kẹp giữa các nguyên tử Mo và hai lớp nguyên tử Mo được halogen hóa bởi các lớp nguyên tử -F, -OH và -O ở mỗi bên. Các hằng số mạng và độ dài liên kết của Mo₂CF₂, Mo₂C(OH)₂ và Mo₂CO₂ được tóm tắt trong Bảng 3.1. Một số kết quả tối ưu cấu trúc đối với các đơn lớp Mo₂C- giống với các báo cáo trước đó [3]. Các kết quả thực nghiệm về năng lượng vùng cấm, hằng số mạng và độ dài liên kết của Mo₂C- đơn lớp vẫn chưa có nghiên cứu.

Bảng 3.1. Năng lượng vùng cấm, hằng số mạng và độ dài liên kết của đơn lớp Mo_2C- .

| MXenes | Năng lượng vùng cấm (eV) | a=b (Å) | c (Å) | d_{Mo-C} (Å) | d_{Mo- (F, O, H)} (Å) |
|---------------|---------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Mo_2CF_2 | 0,278 | 3,2786 | 35,7215 | 2,1148 | 2,3029 |
| $Mo_2C(OH)_2$ | 0,117 | 3,3012 | 36,2148 | 2,1264 | 2,9868 |
| Mo_2CO_2 | - | 2,8836 | 30,0007 | 2,1608 | 2,0678 |

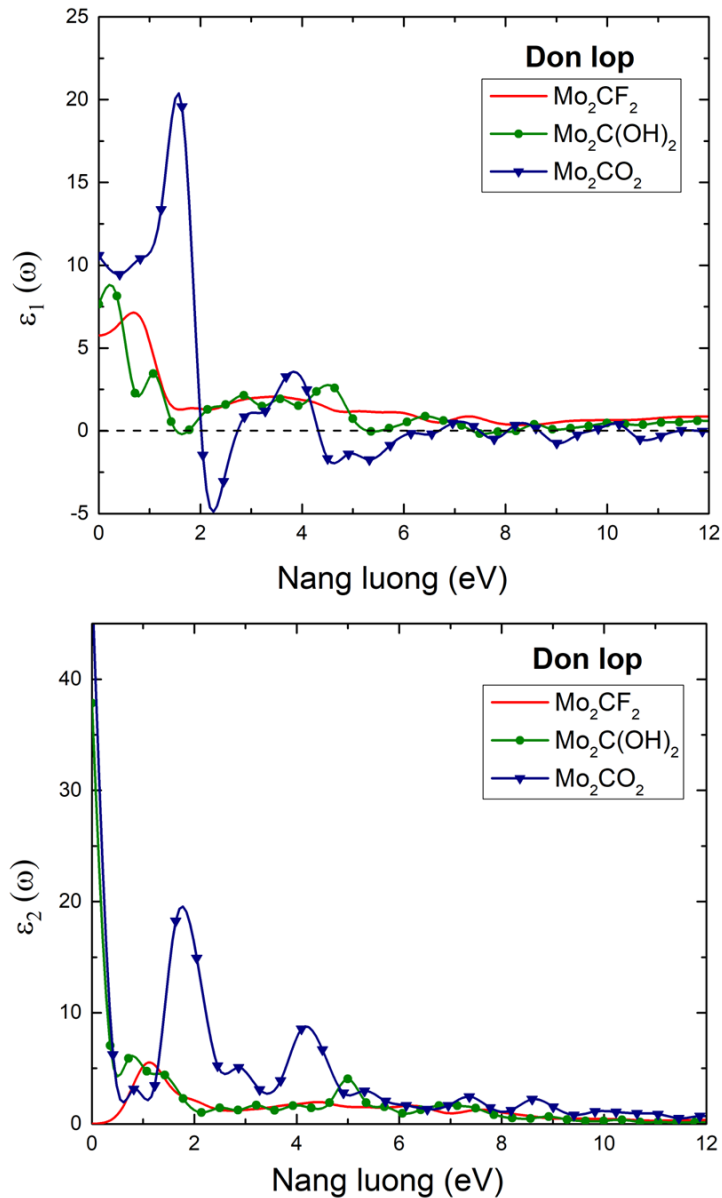
Hình 3.2(a)-3.2(c) biểu diễn cấu trúc dải năng lượng của Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ và Mo_2CO_2 đơn lớp, các cấu trúc điện tử được tính toán dọc theo đường k -points $G-A-H-K-G-M-L-H$ như đã nêu ở chương 2. Mo_2CF_2 , $Mo_2C(OH)_2$ là các vật liệu bán dẫn với năng lượng vùng cấm xiên. Các cực đại trong vùng hóa trị được dịch chuyển thành năng lượng bằng không. Cực đại của vùng hóa trị và cực tiểu của vùng dẫn của những vật liệu này nằm ở điểm k giữa G và K , trong khi Mo_2CO_2 đơn lớp hoạt động như một kim loại, không có năng lượng vùng cấm.

Năng lượng vùng cấm của Mo_2CF_2 và $Mo_2C(OH)_2$ đơn lớp lần lượt là 0,278 eV ; 0,117 eV, như được trình bày trong Bảng 3.1. Năng lượng vùng cấm thu được từ các tính toán của chúng tôi cho đơn lớp Mo_2CF_2 , và $Mo_2C(OH)_2$ tương tự như với năng lượng vùng cấm được báo cáo trước đó là 0,25 eV ; 0,11 eV và cũng được tính toán bằng phép gần đúng GGA-PBE [3]. Kết quả tính toán đã cho thấy năng lượng vùng cấm thay đổi tùy thuộc vào nhóm chức bề mặt. Các nhóm chức bề mặt -F và -OH có tác dụng tương tự đối với cấu trúc điện tử của Mo_2C- vì chúng chỉ cần một điện tử để lấp đầy lớp vỏ quỹ đạo nguyên tử ngoài cùng của chúng, trong khi nhóm chức -O cần hai electron để lấp đầy lớp vỏ quỹ đạo nguyên tử đó.



Hình 3.2. Cấu trúc vùng năng lượng của đơn lớp Mo_2C -.

3.1.2. Tính chất quang học



Hình 3.3. Phần thực $\epsilon_1(\omega)$ (a) và phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ (b) của hàm điện môi của các đơn lớp Mo_2C -.

Hình 3.3a cho thấy phần thực của hàm điện môi, $\epsilon_1(\omega)$ của đơn lớp Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 . Giá trị tính toán của $\epsilon_1(0)$ lần lượt là 5,76; 7,65 và 10,60 và giá trị cực đại của $\epsilon_1(\omega)$ đạt được ở khoảng 0,67 eV; 0,23 eV và 1,57 eV lần lượt đối với các đơn lớp Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 . Giá trị cao hơn của $\epsilon_1(\omega)$ đối với các vật liệu $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 cho thấy khả năng phân cực lớn của nhóm chức -OH, -O so với -F.

Đặc biệt, chúng tôi thu được kết quả trong các khoảng năng lượng photon 0,68 eV – 2,19 eV; 3,49 eV – 6,68 eV; 7,30 eV – 8,31 eV đối với đơn lớp

Mo_2CF_2 , và trong các khoảng năng lượng 0,23 eV – 0,76 eV, 1,06 eV – 1,62 eV; 4,49 eV – 5,37 eV; 6,42 eV – 7,48 eV đối với đơn lớp $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$, các đơn lớp này hoạt động như một kim loại do sự tán sắc dị thường. Tán sắc là tính chất của vật liệu, trong đó chiết suất thay đổi theo hàm của bước sóng. Giá trị chiết suất có thể được xác định từ các giá trị của phần thực và phần ảo của hàm điện môi như trong công thức (2.15). Trong tán sắc bình thường, chiết suất tăng khi năng lượng photon tăng (bước sóng giảm); nghĩa là các bước sóng dài hơn bị uốn cong ít hơn so với các bước sóng ngắn hơn. Cụ thể, sự tán sắc dị thường được xác nhận bằng đồ thị của chiết suất, được thảo luận cụ thể ở phần sau trong Hình 3.10.

Phần ảo của hàm điện môi, $\varepsilon_2(\omega)$, được hiển thị trong Hình 3.3b. Thành phần này liên quan đến sự chuyển đổi giữa vùng hóa trị và vùng dẫn và do đó liên quan đến cấu trúc điện tử của Mo_2C - và sự hấp thụ của các photon tới. Do đó, có thể ước tính năng lượng vùng cấm quang của phân lớp 2D Mo_2C - từ $\varepsilon_2(\omega)$. Phía trên năng lượng vùng cấm quang học, chúng tôi thu được sự tăng mạnh về cường độ của $\varepsilon_2(\omega)$ với cực đại của nó xuất hiện ở 1,12 eV; 0,78 eV và 1,76 eV lần lượt đối với các đơn lớp Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 . Cực đại tương ứng với sự chuyển đổi electron giữa trạng thái Mo-4*d* sang trạng thái Mo-5*d*, được biểu thị bằng hình ảnh mật độ trạng thái của Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 (Hình 3.8).

3.1.3. Tính chất nhiệt điện

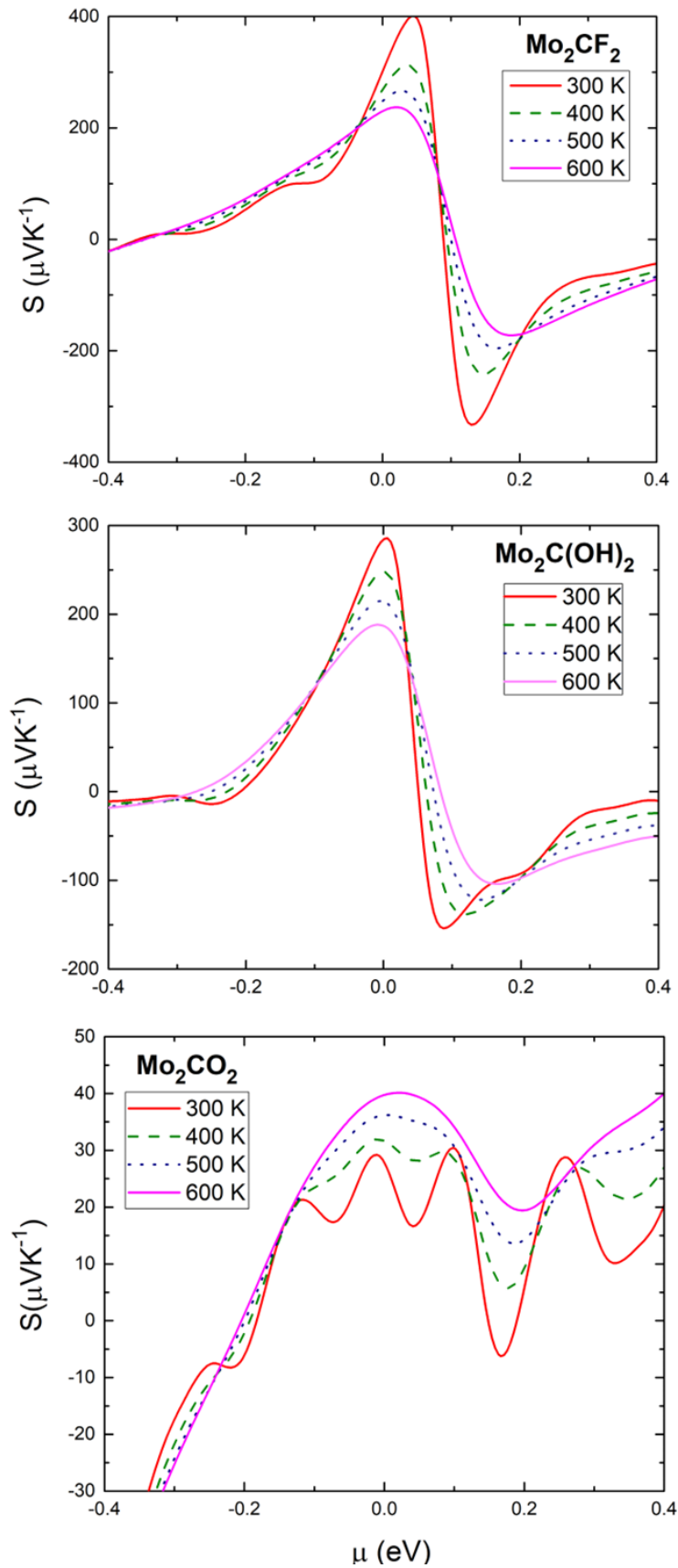
Trong phần này, các thuộc tính vận chuyển điện tử của Mo_2C - đơn lớp được nghiên cứu vì cấu trúc đơn lớp của chúng đã được chứng minh là có tính di động tốt. Suất điện động nhiệt điện S được tính toán ở các nhiệt độ khác nhau như là hàm phụ thuộc vào thế hóa học được thể hiện trong Hình 3.4. Trong các chất bán dẫn có vùng cấm hẹp như Mo_2CF_2 và $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$, ở nhiệt độ cao và nồng độ hạt tải điện thấp, các hạt tải điện làm giảm hệ số Seebeck và tăng tính dẫn điện, dẫn nhiệt của vật liệu. Mo_2CF_2 đơn lớp thể hiện hành vi bán dẫn với năng lượng vùng cấm lớn nhất, thể hiện hệ số Seebeck cao nhất ở các giá trị nhiệt độ và thế hóa học nhất định. Kết quả tính toán của chúng tôi cho thấy sự tương đồng với dự đoán về mặt lý thuyết, Mo_2CF_2 đơn lớp với hệ số Seebeck lớn ($> 100\mu\text{V K}^{-1}$ ở 400 K) và mối tương quan nghịch giữa hệ số Seebeck và nhiệt độ [3]. Hệ số Seebeck của các cấu trúc Mo_2CF_2 và $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ đơn lớp

gần như đạt đến giá trị ổn định và duy trì trạng thái đó, trong khi kết quả tính toán S của Mo_2CO_2 có sự biến động mạnh ở nhiệt độ phòng như thể hiện trong Hình 3.4. Từ đây ta nhận thấy, hệ số nhiệt điện cao nhất đạt được khi thể tích hóa học nhỏ và nhiệt độ thấp.

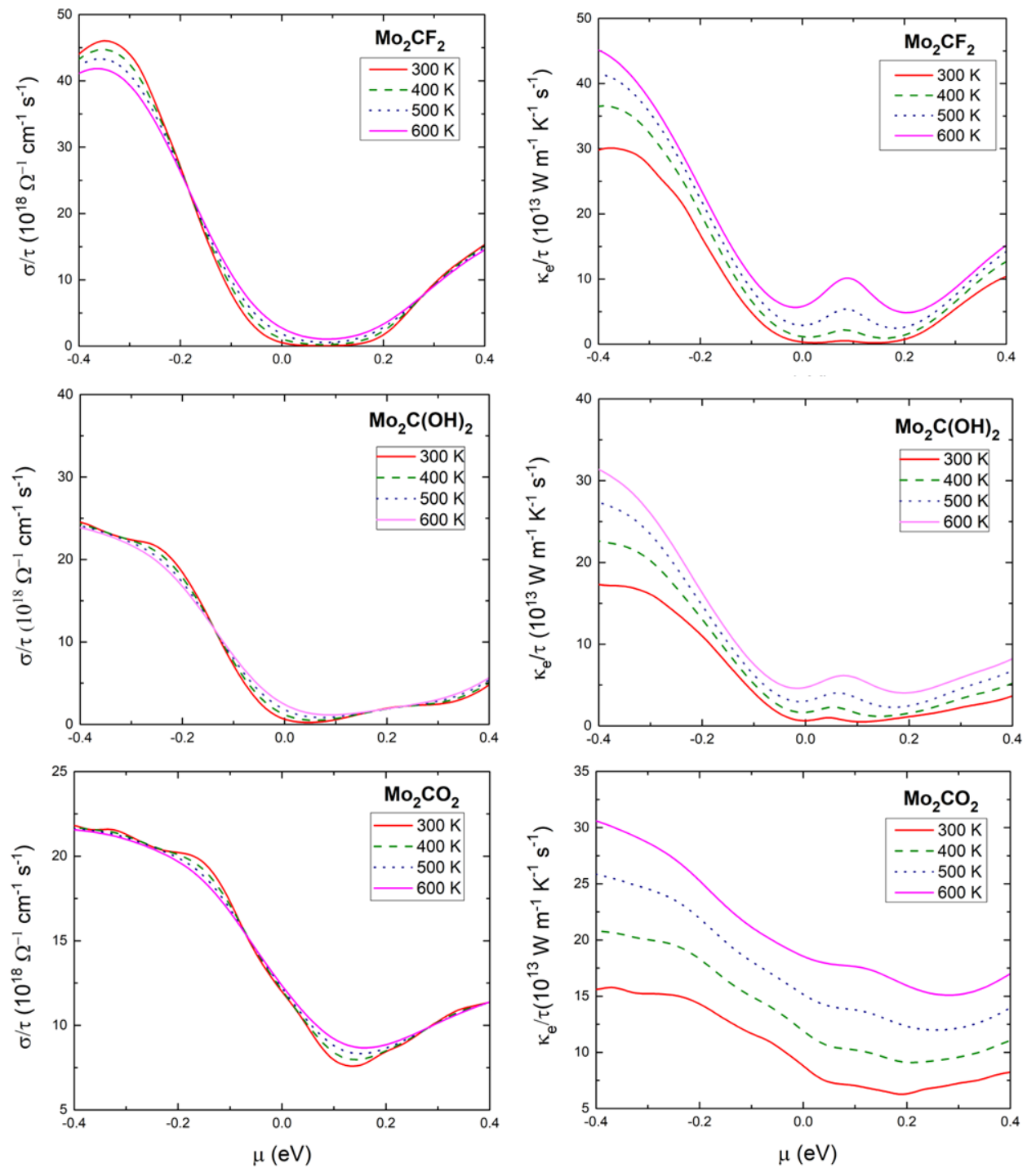
Báo cáo trước đây đã chỉ ra sự phụ thuộc của S vào thể tích hóa học thể hiện sự biến đổi mạnh ở các nhiệt độ thấp là do ảnh hưởng của hiệu ứng dẫn điện kiểu lưỡng cực (bipolar effect) và hiệu ứng Pisarenko [40]. Kết quả thể hiện tính chất vận chuyển của hệ vật liệu nhận được là có nguồn gốc chủ yếu từ đóng góp đến từ trạng thái p của các nguyên tử Mo vì độ dốc của DOS gần mức Fermi chủ yếu là sự đóng góp của nguyên tử Mo như biểu diễn trong Hình 3.8. Nhưng khi ta thực hiện n -doping, thì ta sẽ thu được sự đóng góp chủ yếu của các nguyên tử còn lại.

Kết quả tính toán độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt điện tử như là hàm của thể tích hóa học ứng với các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên Hình 3.5. Không giống như hệ số Seebeck khá tuyến tính với nhiệt độ, có thể thấy độ dẫn điện của các vật liệu Mo_2C - đơn lớp phụ thuộc không đáng kể vào nhiệt độ. Ta nhận thấy, ứng với các giá trị nhiệt độ khác nhau thì các đường đồ thị gần như chồng chập lên nhau. Độ dẫn điện tăng nhanh trên ~ 500 K có thể là do mật độ hạt tải được tăng cường giữa các tấm nano MXenes thông qua thể tích hóa học.

Đối với độ dẫn nhiệt điện tử, chúng tôi thu được hình dạng đường đồ thị có xu hướng giống nhau đối với cả ba vật liệu đơn lớp Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 . Cụ thể, ở các giá trị thể tích hóa học nhỏ hoặc tại các giá trị nhiệt độ cao, độ dẫn nhiệt điện tử lớn, có xu hướng dốc hơn và giảm dần đến giá trị cực tiểu tại mức năng lượng bằng mức Fermi. Sự phụ thuộc của độ dẫn nhiệt vào nhiệt độ tại các giá trị thể tích hóa học lớn có xu hướng tăng chậm và bớt dốc hơn. Ở các nhiệt độ càng thấp, chúng tôi nhận thấy sự biến đổi chậm của độ dẫn nhiệt điện tử nên giá trị này càng bé. Điều này phù hợp với mô tả cổ điển, khi mật độ các hạt tải nhỏ thì độ dẫn nhiệt điện tử phải nhỏ.



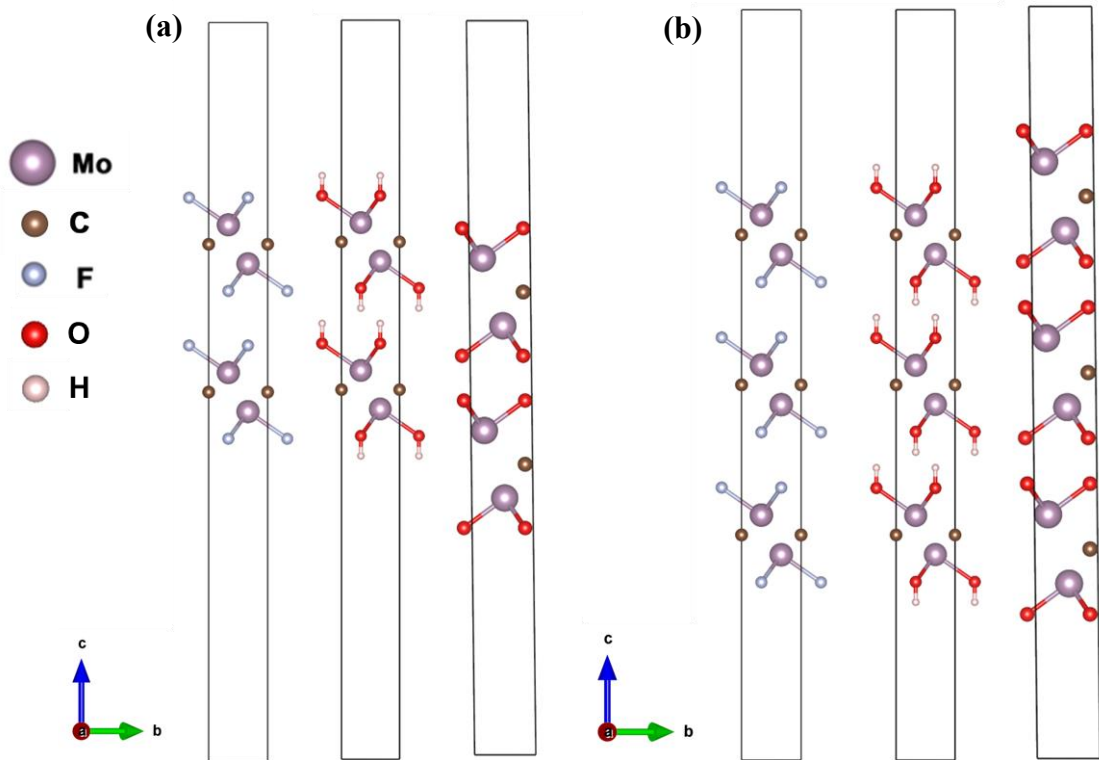
Hình 3.4. Suất điện động nhiệt điện S được tính toán ở các nhiệt độ khác nhau như là hàm phụ thuộc vào thế hóa học của các đơn lớp Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 .



Hình 3.5. Độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt như là hàm phụ thuộc vào thế hóa học được tính toán ở các nhiệt độ khác nhau của các đơn lớp Mo_2C .

3.2. Mo₂C- ĐA LỚP

3.2.1. Cấu trúc tinh thể và tính chất điện



Hình 3.6. Cấu trúc hai lớp (a) và ba lớp (b) theo thứ tự từ trái qua phải của vật liệu Mo₂CF₂, Mo₂C(OH)₂ và Mo₂CO₂.

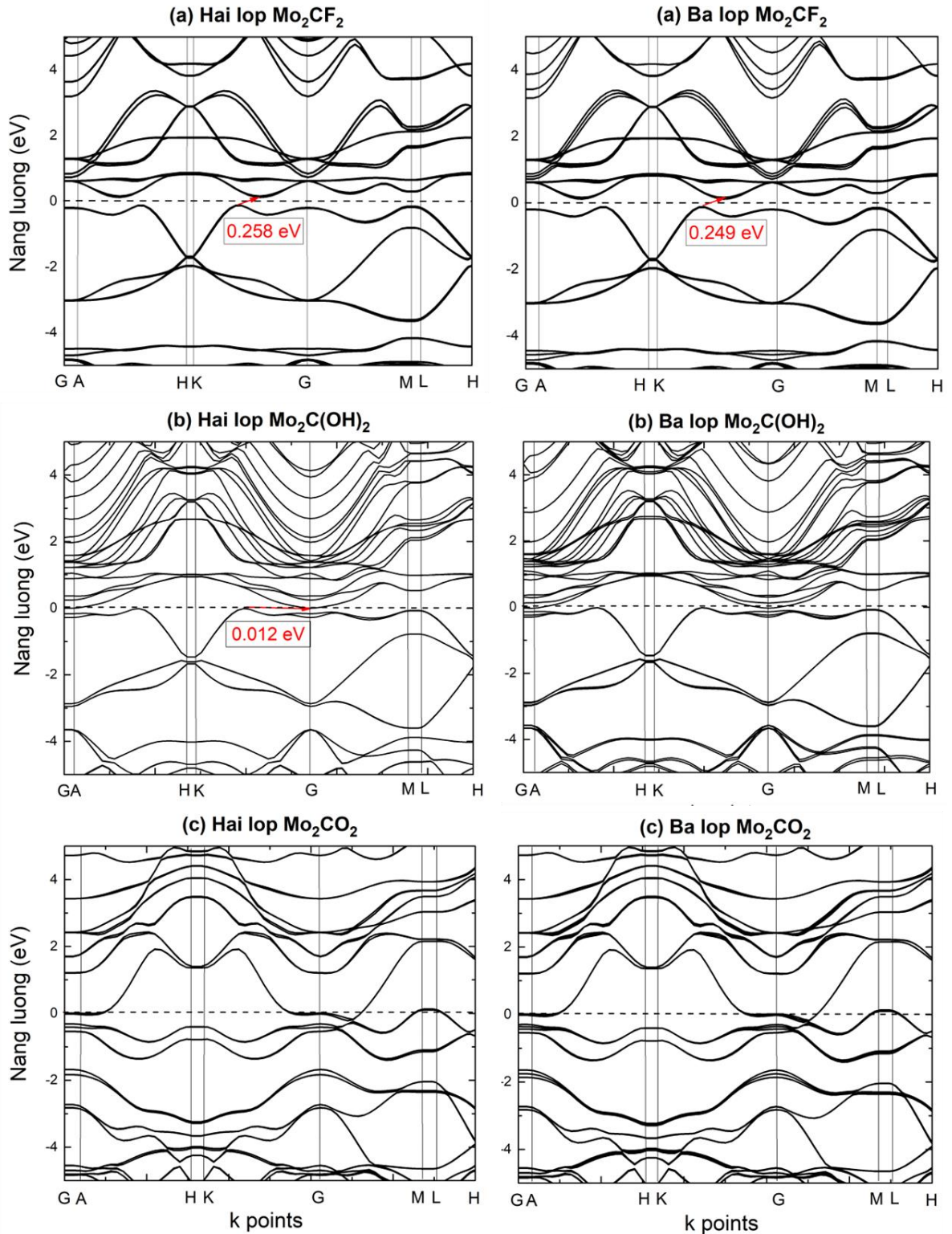
Tương tự với cấu trúc của đơn lớp Mo₂C-, Hình 3.6 biểu diễn cấu trúc của Mo₂C- hai lớp và ba lớp. Các hằng số mạng và độ dài liên kết của đa lớp Mo₂C- được tóm tắt trong Bảng 3.2. Các giá trị hằng số mạng đều được thực hiện tối ưu hóa trước khi tính toán các tính chất của vật liệu.

Hình 3.7 biểu diễn cấu trúc dải năng lượng của vật liệu Mo₂C- hai lớp và ba lớp. Giống như đơn lớp, các cực đại trong vùng hóa trị của hai lớp Mo₂CF₂ và Mo₂C(OH)₂ được chuyển thành năng lượng bằng không. Các cấu trúc dải năng lượng thể hiện hình dạng dải giống nhau, đặc biệt đối với các dải hóa trị và dải dẫn đối với từng vật liệu. Các vật liệu hai lớp Mo₂CF₂ và Mo₂C(OH)₂ vẫn thể hiện tính chất bán dẫn với giá trị năng lượng vùng cấm lần lượt là 0,258 eV và 0,012 eV. Đặc biệt, Mo₂C(OH)₂ đã thay đổi tính chất vật liệu khi tăng số lớp của vật liệu, chuyển từ hành vi bán dẫn ở hai lớp sang vật liệu mang tính kim loại ở ba lớp. Mo₂CO₂ vẫn thể hiện hành vi kim loại ở cả cấu trúc hai lớp và ba lớp.

Bảng 3.2. Năng lượng vùng cấm, hằng số mạng và độ dài liên kết của đa lớp $2D Mo_2C-$.

| | MXenes | Năng lượng vùng cấm (eV) | a=b (Å) | c (Å) | d_{Mo-C} (Å) | d_{Mo-(F, H, O)} (Å) |
|---------|---------------|---------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Hai lớp | Mo_2CF_2 | 0,258 | 3,2793 | 35,7128 | 2,1151 | 2,3032 |
| | $Mo_2C(OH)_2$ | 0,012 | 3,3013 | 36,2149 | 2,1264 | 2,9868 |
| | Mo_2CO_2 | - | 2,8837 | 30,0008 | 2,1609 | 2,0678 |
| Ba lớp | Mo_2CF_2 | 0,249 | 3,2798 | 35,7058 | 2,1154 | 2,3036 |
| | $Mo_2C(OH)_2$ | - | 3,3013 | 36,2149 | 2,1264 | 2,9868 |
| | Mo_2CO_2 | - | 2,8837 | 30,0008 | 2,1609 | 2,0678 |

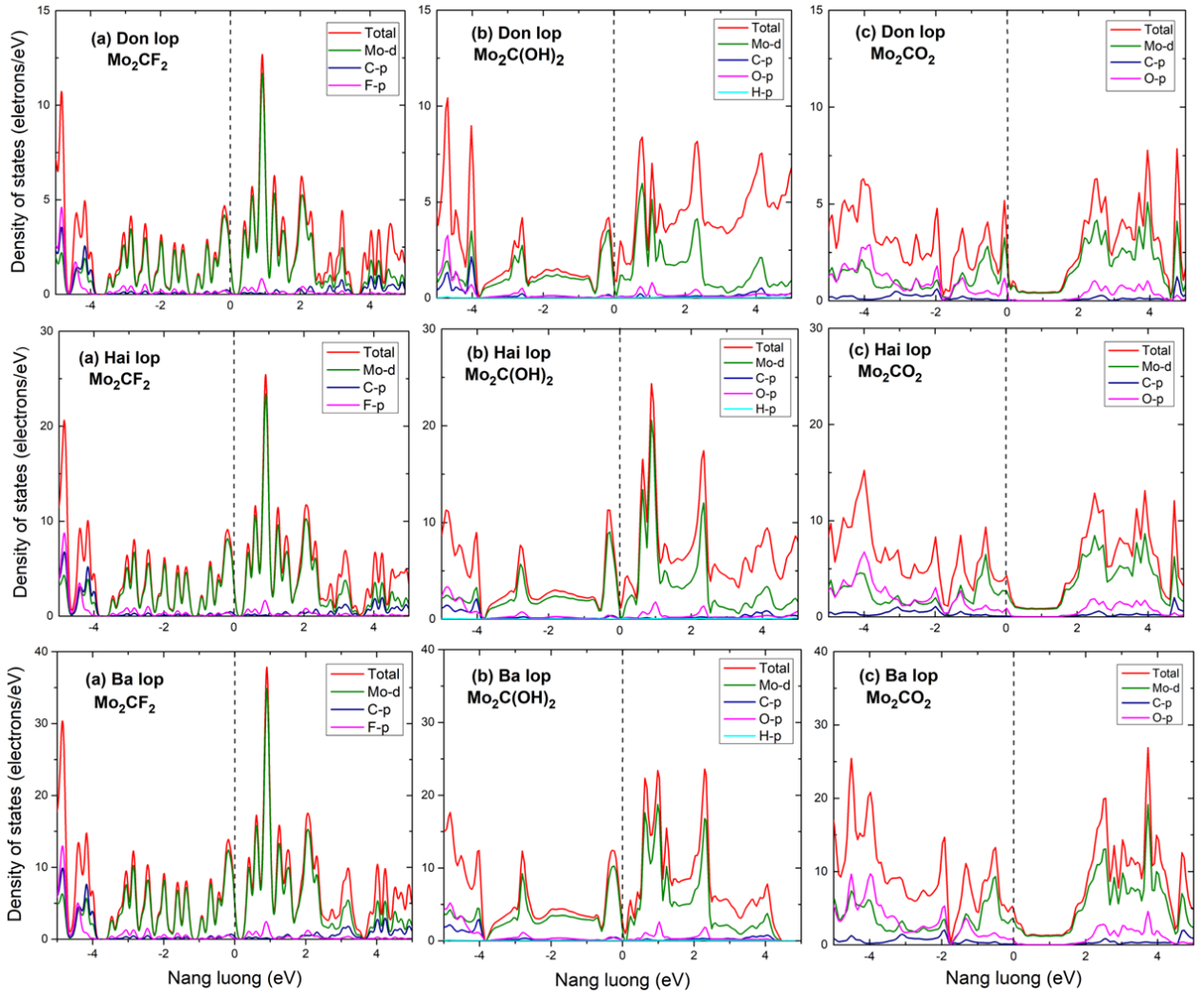
Phân tích chi tiết đối với vật liệu Mo_2CF_2 , chúng tôi thấy rằng năng lượng vùng cấm của Mo_2CF_2 đơn lớp, hai lớp và ba lớp lần lượt là 0,278 eV; 0,258 eV và 0,249 eV. Kết quả tính toán đã cho thấy năng lượng vùng cấm giảm khi số lớp tăng lên. Sự giảm năng lượng vùng cấm có thể được xác định là do sự liên kết giữa các lớp dẫn đến sự phân tách của các vùng. Như có thể thấy trong Hình 3.2a (đơn lớp), Hình 3.7a (hai lớp) và (ba lớp), sự phân tách dải tăng dần từ đơn lớp sang ba lớp và sự phân tách phụ thuộc vào số lớp. Khi số lớp tăng lên, sự phân tách các dải năng lượng do liên kết giữa các lớp mạnh hơn dẫn đến giảm năng lượng vùng cấm. Những kết quả này chỉ ra rằng khoảng cách vùng cấm của phân lớp $2D Mo_2C-$, đặc biệt là Mo_2CF_2 có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát số lượng lớp. Khả năng điều khiển năng lượng vùng cấm khiến Mo_2CF_2 trở thành vật liệu đầy hứa hẹn cho các ứng dụng trong lĩnh vực thiết bị điện tử.



Hình 3.7. Cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu hai lớp và ba lớp Mo₂C-.

Mật độ trạng thái tổng cộng và từng phần đối với Mo₂CF₂, Mo₂C(OH)₂ và Mo₂CO₂ phân lớp 2D được thể hiện trong Hình 3.8. Đối với cả ba vật liệu, chúng tôi đều thu được cực đại của vùng hóa trị và cực tiểu của vùng dẫn chủ yếu được phân bố bởi các trạng thái Mo-d cùng với sự chồng lấp nhỏ của trạng thái C-p và nhóm chức-p. Các trạng thái Mo-d cũng đóng vai trò chủ đạo trong

vùng dẫn trên mức Fermi, điều này xác nhận quỹ đạo $\text{Mo}^{2+} 4d^2$ bị chiếm giữ một phần.

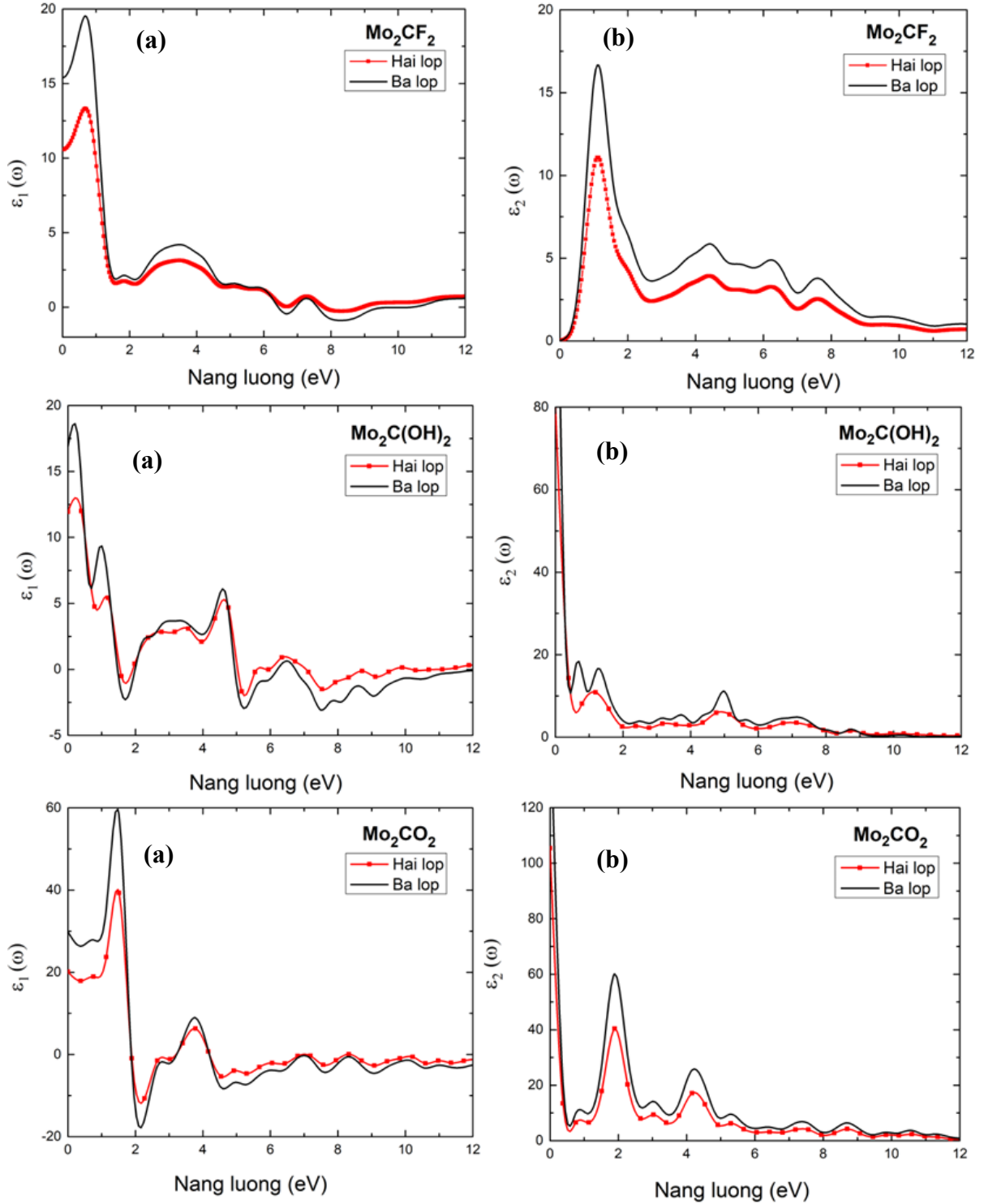


Hình 3.8. Mật độ trạng thái tổng cộng và từng phần đối với Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 phân lớp 2D.

3.2.2. Tính chất quang học

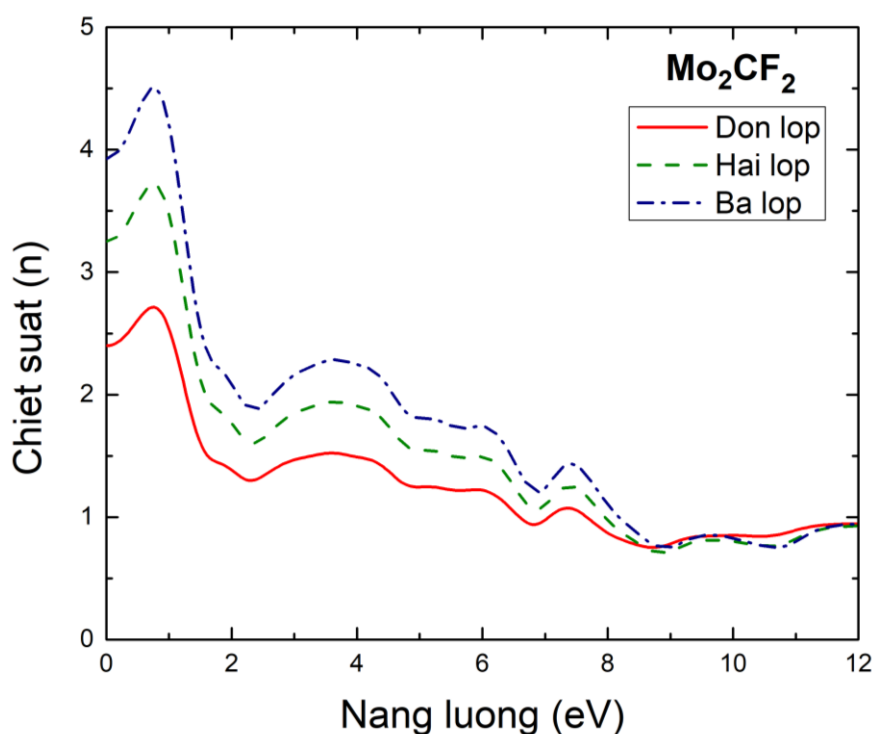
Kết quả tính toán của chúng tôi đối với phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ của hàm điện môi cho các cấu trúc đa lớp của Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 đã chỉ ra rằng từ 0 đến 6 eV, cường độ của các cực đại tăng lên khi số lớp tăng lên (xem Hình 3.9a). Giá trị cực đại của $\varepsilon_1(\omega)$ đạt được ở khoảng 0,67 eV; 0,21 eV và 1,48 eV đối với tất cả các phân lớp 2D của Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 . Việc thu được các giá trị cao hơn của $\varepsilon_1(\omega)$ cho thấy khả năng phân cực lớn của năng lượng photon tới khi số lớp tăng lên. Đặc biệt, khi di chuyển về phía năng lượng photon tới cao hơn, chúng tôi đã quan sát được các vị trí điểm uốn, ở đó $\varepsilon_1(\omega)$ bắt đầu nhận giá trị âm. Một điểm uốn được quan sát thấy đối với vật liệu

Mo_2CF_2 ở khoảng 6 eV, trong khi hai vị trí có điểm uốn đã quan sát được đối với $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ là 1,28 eV; 4,76 eV và Mo_2CO_2 là 1,78 eV; 4,15 eV. Chúng tôi nhận thấy cường độ của các cực đại $\varepsilon_1(\omega)$ giảm và trở nên âm hơn khi số lớp tăng lên bắt đầu ở các giá trị điểm uốn này.



Hình 3.9. Phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ và phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ của hàm điện môi đối với các cấu trúc đa lớp của Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 .

Phân tích cụ thể đối với vật liệu Mo_2CF_2 , có thể thấy trong các khoảng năng lượng photon 0,68 eV – 2,19 eV; 3,49 eV – 6,68 eV; 7,30 eV – 8,31 eV; đa lớp Mo_2CF_2 hoạt động như một kim loại, giống như kết quả thu được đối với đơn lớp Mo_2CF_2 đã phân tích ở trên (Hình 3.3a). Điều này là do sự tán sắc dị thường và được xác nhận bằng đồ thị của chiết suất phụ thuộc vào năng lượng photon như được biểu diễn trên Hình 3.10. Ở đây, chiết suất giảm khi năng lượng photon tăng trong các khoảng năng lượng photon 0,76 eV – 2,41 eV; 3,66 eV – 6,89 eV và 7,43 eV – 8,94 eV. Trong tán sắc bình thường, chiết suất sẽ tăng khi năng lượng photon tăng, như được quan sát thấy trong khoảng từ 0 – 0,76 eV; 2,41 eV – 3,66 eV và 6,89 eV – 7,43 eV. Một điều thú vị là khi năng lượng photon tới lớn hơn 8,52 eV, giá trị của chiết suất nhỏ hơn 1, đây là đặc trưng của kim loại. So sánh các giá trị chiết suất của các phân lớp 2D Mo_2CF_2 , có thể thấy giá trị chiết suất có thể tăng lên bằng cách tăng số lớp. Những kết quả này cho thấy rằng hằng số điện môi tĩnh và các đặc tính tán sắc quang của Mo_2CF_2 phân lớp 2D cũng có thể được điều khiển bằng cách kiểm soát số lượng lớp.



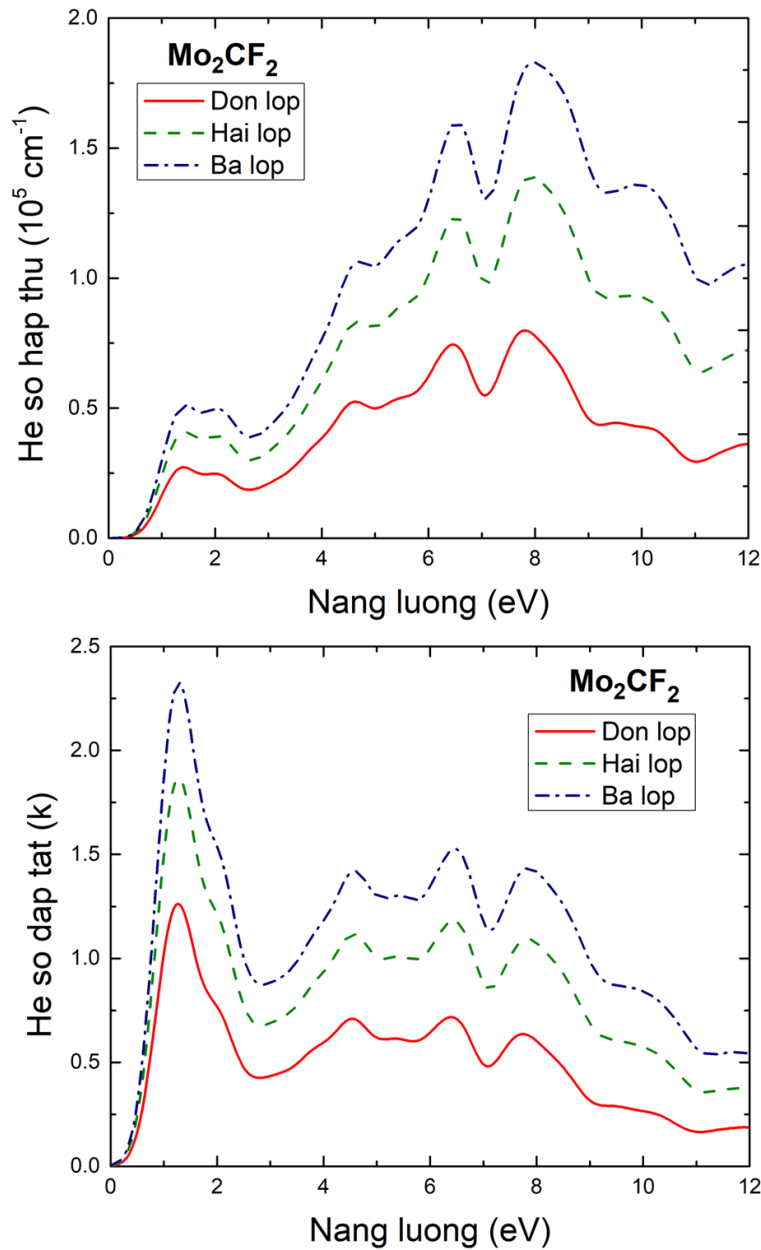
Hình 3.10. Chiết suất của phân lớp 2D Mo_2CF_2 từ đơn lớp đến ba lớp.

Phần ảo của hàm điện môi, $\varepsilon_2(\omega)$, được hiển thị trong Hình 3.9b. Chúng tôi đã xác định các giá trị năng lượng vùng cấm quang đối với vật liệu Mo_2CF_2 đơn lớp, hai lớp và ba lớp lần lượt là 0,220 eV; 0,178 eV và 0,136 eV. Các năng

lượng vùng cấm quang này nhỏ hơn so với năng lượng vùng cấm điện tử thu được từ các cấu trúc điện tử (được tóm tắt trong Bảng 3.1 và Bảng 3.2). Sự khác biệt xuất phát từ tương tác Coulomb giữa các electron trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị cũng như loại trừ các hiệu ứng kích thích trong phép tính gần đúng [41]. Tuy nhiên, một xu hướng tương tự với năng lượng vùng cấm điện tử được quan sát thấy là năng lượng vùng cấm quang giảm khi số lớp tăng lên. Sự giảm độ rộng vùng cấm có thể là do hiệu ứng kích thích và tương tác Coulomb tăng lên giữa các electron trong vùng dẫn và lỗ trống trong vùng hóa trị khi số lượng nguyên tử tăng lên khi có nhiều lớp hơn.

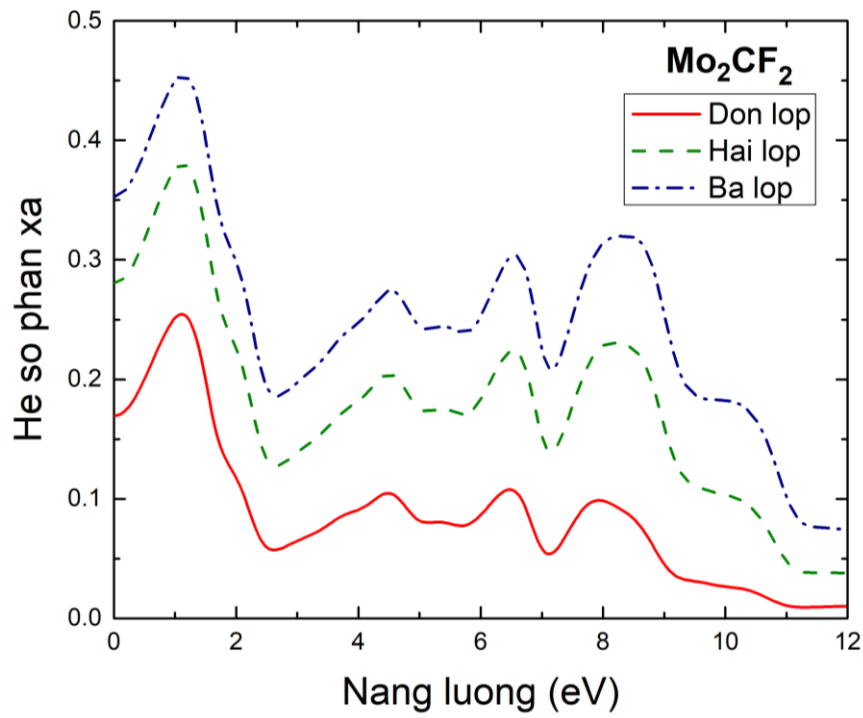
Hệ số hấp thụ và hệ số dập tắt của Mo_2CF_2 phân lớp 2D được thể hiện tương ứng trong Hình 3.11. Có thể thấy với mọi số lớp, Mo_2CF_2 được xem là có khả năng hấp thụ trên một dải năng lượng photon rộng, với mức năng lượng cắt photon thấp hơn, lần lượt là 0,429 eV; 0,387 eV và 0,345 eV, nằm trong vùng bước sóng hồng ngoại trung bình (bước sóng khoảng 2890 nm, 3204 nm và 3594 nm đối với đơn lớp, hai lớp, và ba lớp, tương ứng). Phạm vi hấp thụ cực đại của nó nằm trong vùng tử ngoại chân không từ khoảng 6 eV đến khoảng 11 eV (bước sóng khoảng 207 nm đến 112 nm), với cực đại hấp thụ ở khoảng 7,9 eV (157 nm).

Hình 3.12 cho thấy hệ số phản xạ của phân lớp 2D Mo_2CF_2 . Hệ số phản xạ của hai lớp và ba lớp Mo_2CF_2 là 0,28 và 0,35 ở gần 0 eV, có nghĩa là khoảng 28% và 35% ánh sáng tới bị phản xạ. Hệ số phản xạ tương đối thấp được quan sát thấy khi năng lượng photon tới tăng lên. Nói chung, hệ số phản xạ có xu hướng giảm dần ở năng lượng photon trong khoảng từ 5 eV đến 12 eV (khoảng 248 nm đến 103 nm). Vì hệ số phản xạ xác định khả năng của vật liệu phản xạ các photon tới, Mo_2CF_2 có thể thích hợp làm lớp phủ chống phản xạ, đặc biệt là trong vùng bước sóng tử ngoại chân không. Do đó, có thể thấy với mục đích này, cấu trúc vật liệu với số lớp ít hơn dường như có lợi hơn (ví dụ: đơn lớp so với ba lớp) vì xu hướng chung là hệ số phản xạ giảm khi số lớp giảm.

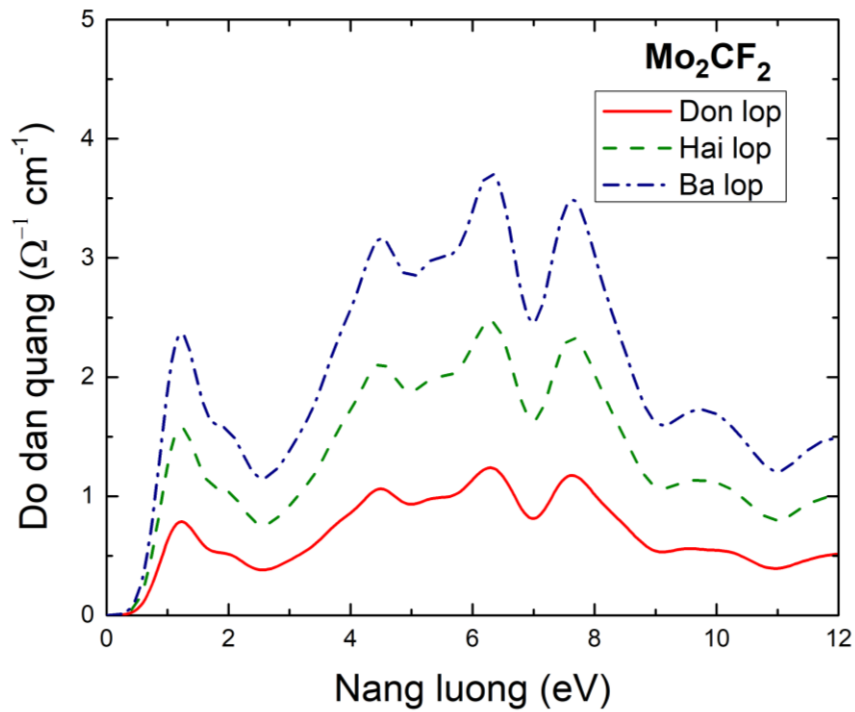


Hình 3.11. Hệ số hấp thụ và hệ số dập tắt của Mo_2CF_2 phân lớp 2D.

Hình 3.13 cho thấy độ dẫn quang của phân lớp 2D Mo_2CF_2 . Độ dẫn quang có nguồn gốc từ $\epsilon_2(\omega)$ và do đó cho thấy xu hướng tương tự như phổ hệ số hấp thụ và hệ số tắt (Hình 3.11). Các cực đại độ dẫn quang được quan sát vào khoảng 0,76 eV – 2,41 eV; 3,66 eV – 6,89 eV và 7,43 eV – 8,94 eV. Giá trị của $\epsilon_1(\omega)$ là âm (Hình 3.9a) và các vật liệu thể hiện sự phân tán dị thường (Hình 3.10) trong các vùng năng lượng này, khẳng định tính chất kim loại của Mo_2CF_2 ở các vùng năng lượng này.

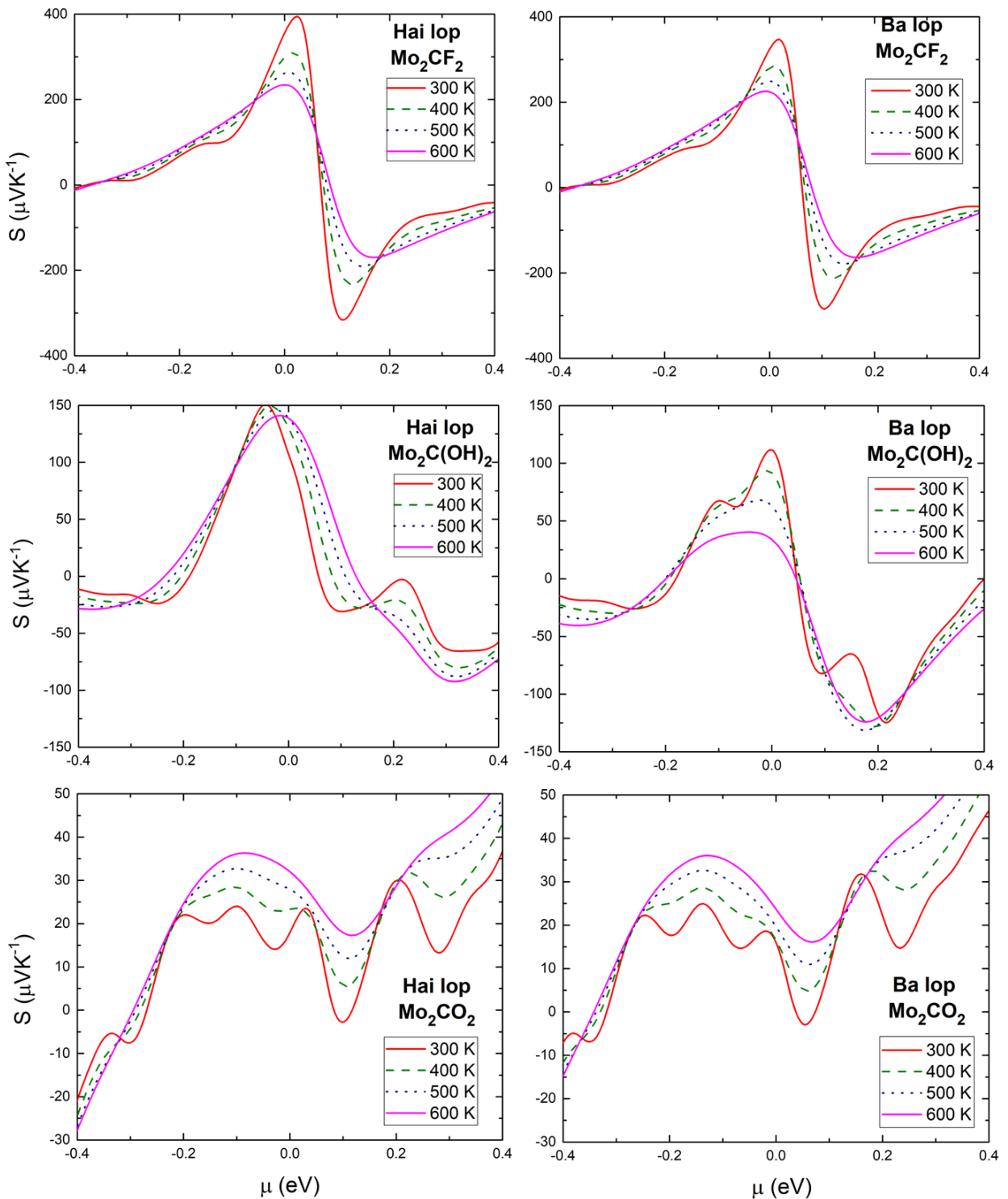


Hình 3.12. Hệ số phản xạ của phân lớp 2D Mo₂CF₂.



Hình 3.13. Độ dẫn quang của phân lớp 2D Mo₂CF₂.

3.2.3. Tính chất nhiệt điện



Hình 3.14. Suất điện động nhiệt điện S của các cấu trúc đa lớp Mo_2C - như là một hàm của thế hóa học tại các nhiệt độ khác nhau từ 300 K – 600 K.

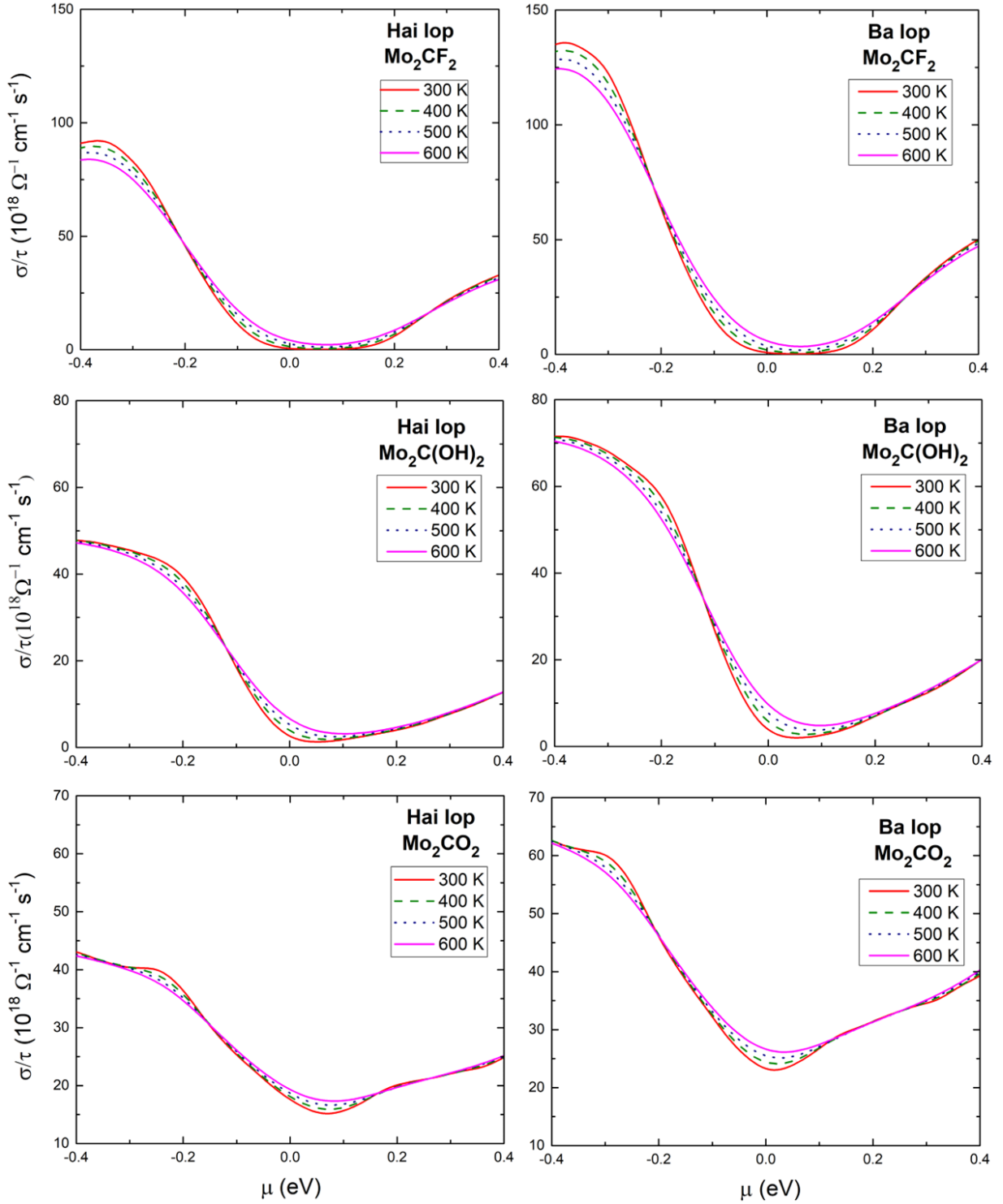
Hình 3.14 biểu diễn suất điện động nhiệt điện S của các cấu trúc đa lớp Mo_2C - như là một hàm của thế hóa học tại các nhiệt độ khác nhau từ 300 K – 600K. Nhìn chung, kết quả không có sự khác biệt đáng kể nào giữa cấu trúc đơn lớp và cấu trúc đa lớp tương ứng của chúng trong các tính chất điện và

hiệu điện. Điều này chỉ ra rằng tương tác giữa các lớp trong Mo₂C- đa lớp là tương đối yếu. Trường hợp ngoại lệ duy nhất là Mo₂C(OH)₂; do sự xếp chồng của các lớp, cấu trúc đơn lớp của nó từ bán dẫn với khe hở nhỏ khoảng 0,1 eV trở thành bán kim loại trong cấu trúc đa lớp. Cần lưu ý rằng không thể so sánh trực tiếp độ dẫn điện và hệ số nhiệt điện của đơn lớp với đa lớp vì các đại lượng này phụ thuộc vào thể tích; không thể xác định chính xác độ dày của đơn lớp.

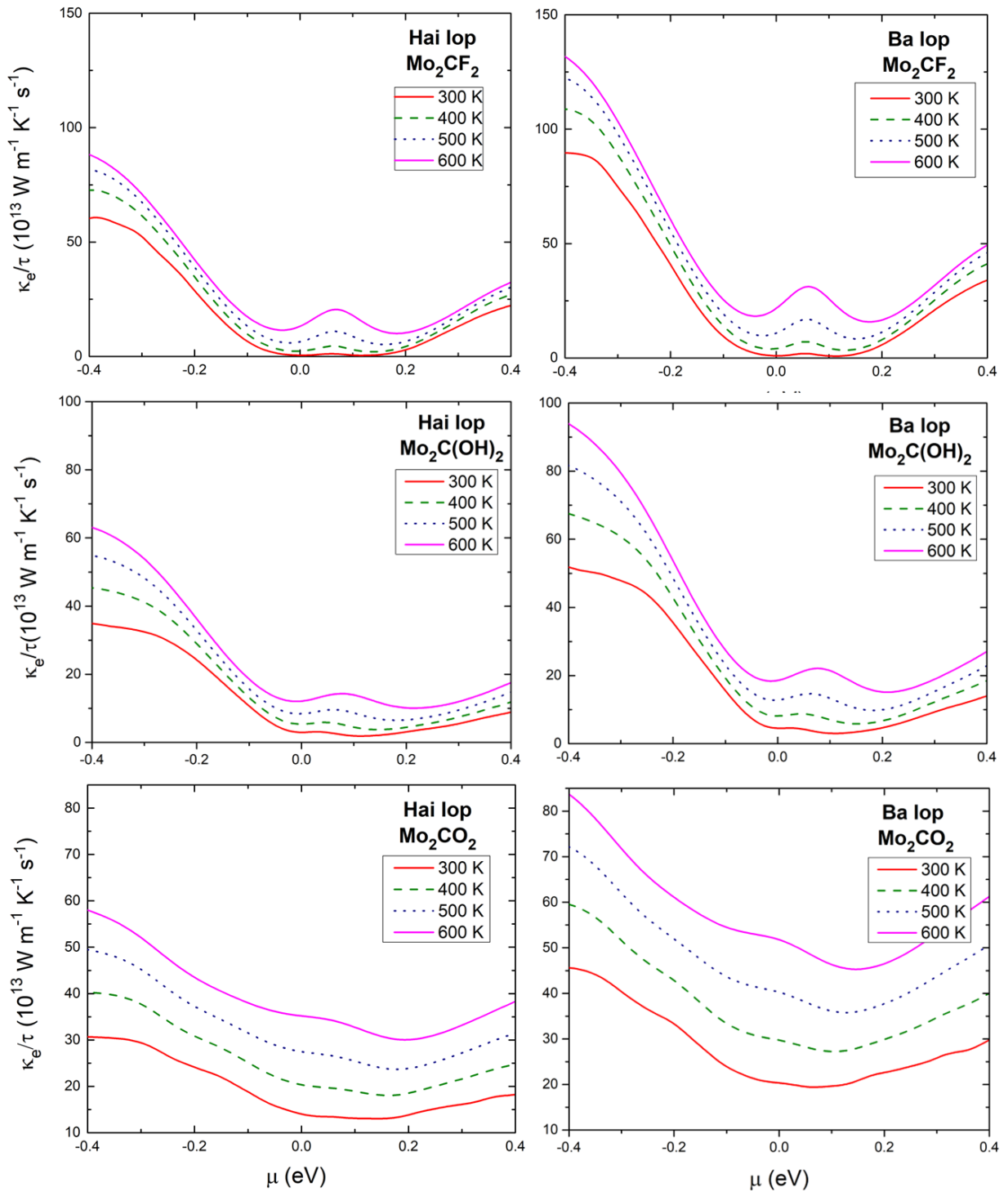
Từ kết quả tính toán trong Hình 3.14 và 3.15, ta thấy rằng đối với các cấu trúc hai lớp, Mo₂CF₂ ở nhiệt độ trên 300 K với độ rộng vùng cấm là 0,258 eV vẫn thể hiện hệ số Seebeck lớn và độ dẫn điện tương đối tốt ở nồng độ hạt tải thấp, và do đó hệ số công suất lớn. Mo₂C(OH)₂ có độ rộng vùng cấm nhỏ hơn (0,012 eV) thu được hệ số Seebeck nhỏ hơn Mo₂CF₂, và độ dẫn điện nhỏ gần các biên vùng năng lượng (*band edges*) của nó. Do đó, Mo₂C(OH)₂ có hệ số công suất nhỏ hơn Mo₂CF₂. Mo₂CO₂ là hệ kim loại có tính dẫn điện tương đối tốt. Tuy nhiên, nó thu được một hệ số Seebeck nhỏ. Do đó, Mo₂CO₂ thể hiện tính chất nhiệt điện kém. Từ các tính toán, chúng tôi thấy rằng Mo₂CF₂ và Mo₂C(OH)₂ có thể được coi là vật liệu nhiệt điện hứa hẹn nhất trong 3 loại vật liệu nghiên cứu. Điều này phù hợp với nghiên cứu trước đây [3], cho rằng các tấm nano Mo₂C- đạt được hệ số công suất lớn hơn tất cả các MXene được chức năng hóa khác.

Có thể hiểu được ảnh hưởng của khoảng cách vùng cấm đối với việc tăng cường hệ số Seebeck thông qua công thức của nó. Như trong công thức (2.21) và (2.22) đã nêu ở chương 2, hệ số Seebeck tỷ lệ với $(\varepsilon - \mu)$ là giá trị trung bình của vận tốc dải bình phương nhân với DOS và đạo hàm của hàm Fermi $f(\varepsilon)$ đối với năng lượng $\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$. Biểu thức $(\varepsilon - \mu) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}$ có dấu trái ngược nhau ở các vùng năng lượng bên trên và bên dưới điện thế hóa học. Như vậy, có thể dễ dàng hiểu rằng S có xu hướng nhận giá trị lớn khi DOS và vận tốc dải ở bên trên và bên dưới thế hóa học có độ tương phản lớn. Theo đó, nếu thế hóa học nằm trong vùng năng lượng nơi DOS và vận tốc dải thay đổi ít, thì hệ số Seebeck sẽ nhỏ do sự triệt tiêu của các trạng thái dương và âm. Vì trong chất bán dẫn, sự đóng góp từ các trạng thái vùng hóa trị và vùng dẫn gần rìa vùng cấm đến hệ số Seebeck ngược dấu, nên chất bán dẫn có vùng cấm hẹp hơn thu được hệ số Seebeck nhỏ hơn, vùng cấm càng lớn thì hệ số Seebeck càng lớn. Đây là lý do tại sao trong vật liệu bán dẫn, khi thế hóa học di chuyển về phía các biên của vùng năng lượng,

sự khác biệt giữa số trạng thái trên và dưới thế hóa học tăng lên, dẫn đến sự gia tăng S . Vì lý do này, các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng Mo_2CF_2 có độ rộng vùng cấm lớn hơn so với $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ trong cả cấu trúc đơn lớp và hai lớp, nên Mo_2CF_2 thu được hệ số Seebeck lớn hơn (Hình 3.4 và 3.14).



Hình 3.15. Độ dẫn điện của các cấu trúc đa lớp Mo_2C .



Hình 3.16. Độ dẫn nhiệt điện tử như là hàm của thế hóa học ứng với các nhiệt độ khác nhau của đa lớp Mo_2C .

Trong Hình 3.14, có thể thấy rằng các giá trị hệ số Seebeck của MXene bán dẫn rất nhạy cảm với nhiệt độ. Thật vậy, S giảm khi nhiệt độ tăng từ 300 đến 600 K. Như đã chỉ ra trong đoạn trước, sự giảm S ở nhiệt độ cao và ở mức nồng độ hạt tải thấp là do sự đóng góp trái dấu trong hệ số Seebeck (trong phạm vi $\sim 5k_B T$), như thường thấy đối với chất bán dẫn có khe hở hẹp.

Độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt của Mo_2CF_2 cao hơn so với $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ là do cấu trúc vùng năng lượng đặc biệt của nó. Trong cấu trúc này, các dải năng lượng bên dưới cực đại của vùng hóa trị tương đối phẳng nhưng có một phần thuộc điểm giữa A - H đến điểm giữa K - G phân tán tuyến tính (xem Hình 3.7). Do đó, khi mức Fermi nằm gần mức cực đại của vùng hóa trị của cấu trúc dải như vậy, thì một bề mặt Fermi tương đối lớn được tạo ra, giữ vận tốc Fermi cũng tương đối lớn. Hình dạng dải đặc biệt như vậy là mong muốn đối với các thiết bị nhiệt điện hiệu suất cao. Dựa trên các mô hình dải đặc biệt như vậy, một quy tắc chung để thiết kế các vật liệu nhiệt điện hiệu quả cao đã được đề xuất: hệ số Seebeck lớn, điện trở suất thấp và do đó thu được hệ số nhiệt lớn đối với các vật liệu có dải là sự kết hợp của các phân tương đối bằng phẳng và tương đối phân tán, khi thế hóa học nằm gần các biên của năng lượng.

KẾT LUẬN

Sử dụng các tính toán cấu trúc điện tử theo nguyên lý đầu tiên của lý thuyết phiếm hàm mật độ và lý thuyết vận chuyển Boltzmann, chúng tôi đã tính toán các tính chất điện, tính chất quang học và tính chất nhiệt điện của vật liệu Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ và Mo_2CO_2 MXenes từ đơn lớp đến đa lớp tương ứng của chúng để xác định các tính chất và ứng dụng tiềm năng trong họ vật liệu hai chiều mới được phát hiện này.

Kết quả tính toán trong luận văn đã cho thấy Mo_2CF_2 , $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ là các vật liệu bán dẫn với năng lượng vùng cấm xiên, trong khi Mo_2CO_2 hoạt động như một kim loại, không có năng lượng vùng cấm. Năng lượng vùng cấm của vật liệu Mo_2C - có thể được điều chỉnh bằng cách kiểm soát số lượng lớp. Khả năng điều khiển năng lượng vùng cấm khiến Mo_2C - trở thành vật liệu đầy hứa hẹn cho các ứng dụng trong lĩnh vực thiết bị điện tử.

Đối với tính chất quang học của các phân lớp Mo_2C - bị ảnh hưởng bởi các nhóm chức -F, -OH và -O khác nhau, chúng tôi thu được kết quả trong một số khoảng năng lượng, Mo_2CF_2 và $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ hoạt động như một kim loại do sự tán sắc dị thường. Hằng số điện môi tĩnh và các đặc tính tán sắc quang của Mo_2CF_2 và $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ phân lớp 2D cũng có thể được điều khiển bằng cách kiểm soát số lượng lớp.

Đối với tính chất nhiệt điện, Mo_2CF_2 thể hiện các tính chất nhiệt điện tốt nhất trong số 3 loại Mo_2C - MXenes mà luận văn nghiên cứu. $\text{Mo}_2\text{C}(\text{OH})_2$ có tính chất nhiệt điện trung bình. Mo_2CO_2 là chất dẫn điện tốt, nhưng nhìn chung tính chất nhiệt điện kém. Các tính chất nhiệt điện đáng chú ý của Mo_2CF_2 là kết quả của khoảng cách dải bán dẫn và hình dạng dải đặc biệt của nó gần các biên năng lượng. Hình dạng dải đặc biệt như vậy là có tiềm năng đối với các thiết bị nhiệt điện hiệu suất cao.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. **Kieu Anh Doan Thi**, Mui Luong Viet, Minh Pham Hong, Binh Nguyen Thanh and Marilou Cadatal-Raduban. “Engineering the band gap and optical properties of two-dimensional molybdenum carbon fluoride Mxene”. *Acta Crystallographica Section B.*, **2022**. B78, 714–720.
2. Duong Van Pham; Diep Van Nguyen; Tu Xuan Nguyen; **Kieu Anh Thi Doan**; Quan Minh Le; Minh Hong Pham; Marilou Cadatal-Raduban. “Studying the Nonlinear Optical Properties of Fluoride Laser Host Materials in the Ultraviolet Wavelength Region”. *Appl. Sci.*, **2022**, 12(1), 372.
3. **Doan Thi Kieu Anh**, Luong Viet Mui, Pham Hong Minh, Nguyen Thanh Binh, Nguyen Thi Khanh Van, Marilou Cadatal-Raduban. “Band gap engineering and thermoelectric property of two-dimensional molybdenum carbon fluoride”. *Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications XII*, **2022**. ISBN: 978-604-357-120-2.
4. **Doan Thi Kieu Anh**, Tran Phan Thuy Linh, and Luong Viet Mui. “A theoretical study of the crystal structures and electronic properties of bulk MoS₂ and its monolayer based on first – principles calculation”. *HNUE Journal of Science, Educational Sciences*, **2021**, 66 (5A), 198-206.
5. **Kieu-Anh Thi Doan**, Minh Hong Pham, Marilou Cadatal-Raduban, Linh Phan-Thuy Tran and Mui Viet Luong. “A Theoretical study of the band structure and optical properties of two-dimensional material Mo₂CF₂”. *The 7th Academic Conference on Natural Science for Young Scientists, Master and PhD. Students from Asean Countries*, **2021**. ISBN: 978-604-357-003-8.

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W., 2011a, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.*, 23, 4248–4253.
2. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi. Y., 2017, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nat. Rev. Mater.*, 2, 16098.
3. Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Estilic M. & Sakka Y., 2014, Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 7841.
4. Mehta V., Tankeshwar K. & Saini. H.S., 2019, Prediction of Mo_2CF_2 monolayer as a novel anode material for Li-ion batteries: A first principle study, *AIP Conf. Proc.*, 2115, 030576.
5. Doan Thi Kieu Anh, Luong Viet Mui, Pham Hong Minh, Nguyen Thanh Binh & Marrilou Cadatal-Raduban, 2022, Engineering the band gap and optical properties of a two-dimensional molybdenum carbon fluoride MXene, *Acta Crystallogr. B.*, 78(5).
6. Sun Z.M., 2011, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.*, 56, 143–166.
7. Li X., Huang Z., Zhi C., 2019, Environmental stability of MXenes as energy storage materials. *Front. Mater.*, 6, 312.
8. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W., 2012a, Two-dimensional transition metal carbides, *ACS Nano*, 6, 1322–1331.
9. Mashtalir O., Lukatskaya M.R., Kolesnikov A.I., Raymundo-Pinero E., Naguib M., Barsoum M.W., Gogotsi Y., 2016a, The effect of hydrazine intercalation on the structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene), *Nanoscale*, 8, 9128–9133.
10. Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W., Gogotsi Y., 2014a, 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials, *Adv. Mater.*, 26, 992–1005.

11. Anasori B., Gogocij J.G. (Eds.), 2019, *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications.*, Springer, Cham.
12. Duraisami D., Veeman D., Hun-Soo B., 2022, MXenes: An emerging 2D material, *Carbon*, 192, 366-383.
13. Tao Q., Dahlgqvist M., Lu J., Kota S., Meshkian R., Halim J., Palisaitis J., Hultman L., Barsoum M. W., Persson P. O. Å. & Rosen J., 2017, Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering, *Nat. Commun.*, 8,14949.
14. Khazaei M., Ranjbar A., Arai M., Yunoki S., 2017, Electronic properties and applications of MXenes: A theoretical review, *J. Mater. Chem. C*, 5, 2488–2503.
15. Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Chung C.-Y., Venkataramanan N.S., Estili M., Sakka Y., Kawazoe Y., 2013b, Novel electronic and magnetic properties of twodimensional transition metal carbides and nitrides, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 2185–2192.
16. Maleski K., Shuck C.E., Fafarman A.T., Gogotsi Y., 2020, The broad chromatic range of two-dimensional transition metal carbides, *Adv. Opt. Mater.*, 9, 2001563.
17. Kim H.; Anasori B.; Gogotsi Y.; Alshareef H.N., 2017, Thermoelectric Properties of Two-Dimensional Molybdenum-Based MXenes, *Chem. Mater.*, 29, 6472–6479.
18. Naguib M., Come J., Dyatkin B., Presser V., Taberna P.-L., Simon P., ... Gogotsi Y., 2012, MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 16, 61-64.
19. Liang X., Rangom Y., Kwok C.Y., Pang Q., Nazar L.F., 2017, Interwoven MXene nanosheet/carbon-nanotube composites as Li-S cathode hosts, *Adv. Mater.*, 29, 1603040.
20. Ahn S., Han T.-H., Maleski K., Song J., Kim Y.-H., Park M.-H., ... Lee T.-W., 2020, A 2D titanium carbide MXene flexible electrode for high-efficiency light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, 32, 2000919.

21. Zhang Y.-Z., Lee K. H., Anjum D. H., Sougrat R., Jiang Q., Kim H., & Alshareef H. N, 2018, MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits, *Sci. Adv.*, 4, aat0098.
22. Li Z., Zhang H., Han J., Chen Y., Lin H., & Yang T., 2018, Surface nanopore engineering of 2D MXenes for targeted and synergistic multi therapies of hepatocellular carcinoma, *Adv. Mater.*, 30, 1706981.
23. Khazaei M., Arai M., Sasaki T., Estili M. & Sakka Y., 2014, The effect of the interlayer element on the exfoliation of layered Mo_2AC (A = Al, Si, P, Ga, Ge, As or In) MAX phases into two-dimensional Mo_2C nanosheets, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15, 014208.
24. Hu C., Lai C.-C., Tao Q., Lu J., Halim J., Sun L., Zhang J., Yang J., Anasori B., Wang J., Sakka Y., Hultman L., Eklund P., Rosen J., Barsoum M.W., 2015b, $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$: a new ternary nanolaminated carbide, *Chem. Commun.*, 51, 6560–6563.
25. Halim J., Kota S., Lukatskaya M.R., Naguib M., Zhao M.-Q., Moon E.J., Pitoock J., Nanda J., May S.J., Gogotsi Y., Barsoum M.W., 2016, Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.* 26, 3118–3127.
26. Xu X., Zhang Z., Qiu L., Zhuang J., Zhang L., Wang H., Liao C., Song H., Qiao R., Gao P., Hu Z., Liao L., Liao Z., Yu D., Wang E., Ding F., Peng H., Liu K., 2016a, Ultrafast growth of single-crystal graphene assisted by a continuous oxygen supply, *Nat. Nanotechnol.*, 11, 930–935.
27. Thomas L. H., 1927, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23, 542–548.
28. Fermi E., 1927, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602–607.
29. Dirac P. A. M., 1930, Note on exchange phenomena in the Thomas–Fermi atom, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26, 376–385.
30. Hohenberg P. & Kohn W., 1964, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, 864.

31. Huy Viet Nguyen, 2008, *Efficient calculation of RPA correlation energy in the Adiabatic Connection Fluctuation – Dissipation Theory*, Thesis submitted for the degree of Doctor Philosophist, International School for advances studies.
32. Momma K., & Izumi F., 2011, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272–1276.
33. Zhu J., Ha E., Zhao G., Zhou Y., Huang D., Yue G., Hu L., Sun N., Wang Y., Lee L.Y.S., Xu C., Wong K.Y., Astruc D., & Zhao P., 2017, Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption, *Coord. Chem. Rev.*, 352, 306–327.
34. Accelrys, Materials Studio CASTEP Manual Accelrys, 2010, <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>.
35. The VASP Manual, https://www.vasp.at/wiki/index.php/The_VASP_Manual.
36. Hutchings D. C., Sheik-Bahae M., Hagan D. J., & Van Stryland E. W., 1992, Kramers-Krönig relations in nonlinear optics, *Opt. Quantum Electron.*, 24, 1–30.
37. Kramers H. A., 1927, La diffusion de la lumiere par les atomes, *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como.*, 2, 545–557.
38. Qiu B., Zhao X., Hu G., Yue W., Ren J., & Yuan X., 2018, Optical Properties of Graphene/MoS₂ Heterostructure: First Principles Calculations, *Nanomaterials.*, 8, 962.
39. Madsen G. K. H., Carrete J., & Verstraete M. J., 2018, BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Comput. Phys. Commun*, 231, 140–145.
40. Zhang X. & Zhao L.-D., 2015, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, *J. Mater.*, 1, (2), 92–105.
41. Cadatal-Raduban M., Yoshikawa A., Luong V. M., Pham M. H., Shimizu T., Sarukura N., Togashi T., Yamanoi K., 2020, Investigation of cross

luminescence in lanthanum fluoride as a potential fast-response scintillator,
Jpn J Appl Phys., 59, 052005.