

Từ tính nửa kim loại của triazine $g-C_4N_3$ và $g-C_3N_4$ biến tính với H, Li và nguyên tố nhóm 2p

Phạm Nam Phong*

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/7/2021; ngày chuyển phản biện 22/7/2021; ngày nhận phản biện 12/8/2021; ngày chấp nhận đăng 17/8/2021

Tóm tắt:

Cacbon nitơ dạng graphit $g-C_4N_3$ từ khi được thực nghiệm phát hiện, đặc biệt được coi là một vật liệu đơn lớp với tính chất sắt từ nửa kim loại (half - metal), đã được quan tâm nghiên cứu sâu rộng trong lĩnh vực spintronics (điện tử học spin). Trong công trình này, tác giả trình bày nghiên cứu dựa trên tính toán phiếm hàm mật độ (Density functional theory - DFT) về cấu trúc điện tử và trật tự từ của $g-C_4N_3$ và vật liệu gần gũi của nó là triazine $g-C_3N_4$ được biến tính với H, Li và nguyên tố nhóm 2p. Trước tiên, tính chất sắt từ nửa kim loại của $g-C_4N_3$ được làm sáng tỏ, nhấn mạnh ở mômen từ spin định xứ bởi các điện tử N- sp^2 pyridine. Tiếp đó, các lược đồ khác nhau được đề xuất để biến đổi cấu trúc những vật liệu này nhằm thu được từ tính linh động, hướng tới ứng dụng tiềm năng hơn nữa trong spintronics. Vấn đề then chốt nằm ở tính chất hóa học của H, Li và những nguyên tố nhóm 2p khác tại vị trí N hay C gCN và nút khuyết của mạng tinh thể. Đáng chú ý, trong một số lược đồ bao gồm 2 nguyên tử hấp phụ ở vị trí nút khuyết, tác giả đã thu được những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới với cả 2 cơ chế từ định xứ và linh động đồng tồn tại. Kết quả này được diễn giải thông qua một bức tranh lý - hóa về ảnh hưởng của hiệu ứng chuyển điện tích spin lên cấu trúc điện tử của những vật liệu đơn lớp tiên tiến.

Từ khóa: hấp phụ, nửa kim loại, phiếm hàm mật độ, triazine, từ tính linh động.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Nửa kim loại là một trong những vật liệu quan trọng với ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực spintronics [1-3]. Cấu trúc điện tử của chúng cho thấy sự đồng tồn tại của bản chất kim loại với một định hướng spin và bản chất bán dẫn với định hướng spin còn lại [4]. Chính đặc điểm khác thường này đã đem lại những ứng dụng thiết yếu như là sinh (generation) và bơm (injection) dòng phân cực hay các bộ lọc (filtering) spin [5]. Từ tính của các nửa kim loại bao gồm cả sắt từ, feri từ và phản sắt từ, hay là feri từ bù trừ hoàn toàn. Nhóm vật liệu này cũng thuộc tâm điểm nghiên cứu của lĩnh vực đang nổi lên là spintronics phản sắt từ [6-11]. Tính chất nửa kim loại đã được phát hiện trong những loại vật liệu khác nhau, như hợp kim Heusler [8, 12], đơn lớp MXenes [13] và cacbon nitơ dạng graphit gCN [14-16]. Nhóm vật liệu này gần đây được quan tâm nghiên cứu sâu rộng bởi tính chất đa dạng cũng như những ứng dụng tiên tiến không chỉ trong spintronics [14] mà còn như một chất xúc tác quang [17].

Vật liệu thuộc nhóm gCN, như triazine $g-C_4N_3$, thu hút sự chú ý từ góc độ nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng trong spintronics với đặc trưng của một vật liệu đơn lớp nửa kim loại cùng trật tự sắt từ [15, 16] kể từ khi được tổng hợp trong thực nghiệm [18]. Tính chất đặc biệt đó là do các điện tử 2p với hàm lượng lớn các nguyên tử N trong mạng

cacbon gCN. Trong một nghiên cứu gần đây [19], nhóm tác giả đã đề xuất được các lược đồ thiết kế vật liệu với H và các nguyên tố nhóm 2p nhằm biến đổi mạng gCN nửa kim loại này thành bán dẫn từ (magnetic semiconductor), là những vật liệu trọng tâm khác của spintronics [1-3, 6, 7]. Phát hiện thú vị và quan trọng đó cho thấy những mối liên hệ cấu trúc điện tử và chuyển pha cấu trúc từ nửa kim loại tới bán dẫn từ trong vật liệu gCN, thông qua các trạng thái trung gian gọi là bán dẫn spin không gap (Spin gapless semiconductor - SGS), lớp vật liệu đóng vai trò cầu nối giữa nửa kim loại và bán dẫn từ [9, 12, 13, 20-22].

Trong nghiên cứu này, tính toán dựa trên lý thuyết DFT được vận dụng để nghiên cứu cấu trúc điện tử và trật tự từ của $g-C_4N_3$ cùng vật liệu gần gũi với nó là triazine $g-C_3N_4$ [23], được biến tính bằng H, Li với các nguyên tố nhóm 2p. Tác giả tập trung vào bài toán biến tính 2 vật liệu triazine $g-C_4N_3$ và $g-C_3N_4$ nhằm thu được từ tính linh động mà vẫn bảo tồn được tính chất nửa kim loại quý giá. Mục tiêu cuối cùng là tìm kiếm trong số các cấu trúc nửa kim loại mới này những ứng viên hứa hẹn với cả 2 cơ chế từ là định xứ và linh động đồng tồn tại, hướng tới ứng dụng tiềm năng hơn trong spintronics. Trong phần thứ hai, phương pháp nghiên cứu được trình bày chi tiết với các tính toán DFT và mô hình vật liệu. Phần tiếp theo là những đóng góp chính của nghiên cứu với các cấu trúc vật liệu mới và bàn luận về cấu trúc điện tử nhận được. Tác giả đưa ra diễn giải lý - hóa đơn giản cho

*Email: phong.phamnam@hust.edu.vn

Half-metallic magnetism in triazines g-C₄N₃ and g-C₃N₄ tailored with H, Li, and 2p elements

Nam Phong Pham*

School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 19 July 2021; revised 12 August 2021; accepted 17 August 2021

Abstract:

The graphitic carbon nitride g-C₄N₃, since its experimental realisation, and particularly being proven a free - standing monolayer with half - metallic ferromagnetism, has drawn growing research interest in spintronics. Here, the author presents a study using density functional calculations, on the electronic structure and magnetic ordering of g-C₄N₃ and its sister monolayer triazine g-C₃N₄, tailored with H, Li, and 2p elements. Half-metallic ferromagnetism of pristine g-C₄N₃ is first elucidated with an emphasis on its localised spin magnetic moments due to pyridinic N-sp² electrons. The author then proposes various scenarios tailoring the structure of these two materials, in order to induce itinerant magnetism therein, towards greater potential applications in spintronics. The key to that problem lies in the chemistry of H, Li, and other 2p atoms at the graphitic N or C and vacant sites of our crystal lattices. Interestingly, in certain elaborate scenarios involving pairs of 2p adatoms at the latter, the author have obtained new half-metallic material structures where both localised and itinerant magnetism mechanisms coexisted. This result is explained in a clear physicochemical picture where the effect of spin - charge transfer shapes the electronic structures of these new monolayers.

Keywords: adsorption, density functional, half - metal, itinerant magnetism, triazine.

Classification number: 1.3

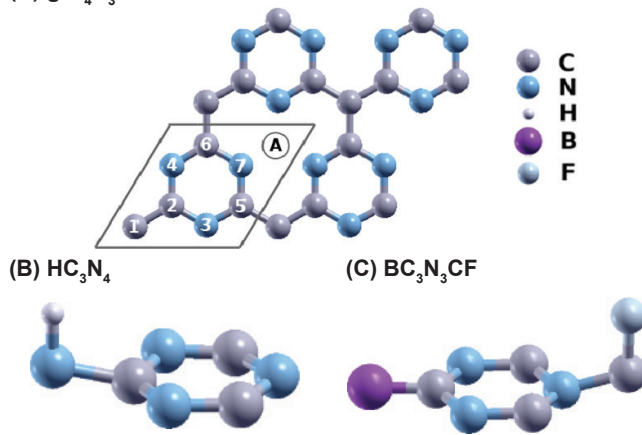
những kết quả thông qua cơ chế chuyển điện tích và tái sắp xếp của các mômen từ spin. Kết luận cùng những triển vọng nghiên cứu được tóm lược trong phần cuối bài báo.

2. Phương pháp nghiên cứu

Các cấu trúc dựa trên gCN trong nghiên cứu được ký hiệu bởi công thức HGC₃N₃AZ (hình 1), với G là nguyên tử (B, C, N) tại vị trí gCN, A tại vị trí nút khuyết mạng tinh thể, Z ở trên A và H tại vị trí G(1). Hình vẽ mô tả 2 trong số những cấu trúc điển hình như vậy và tất cả đều được mô

hình hóa với ô đơn vị (1×1). Để cho ngắn gọn, đôi chỗ khi trình bày thì phân mạng GC₃N₃ của hệ cũng được ký hiệu là C₄N₃ hay C₃N₄ với G tương ứng là nguyên tử C hay N.

(A) g-C₄N₃



Hình 1. Ô cơ sở của g-C₄N₃ và một số cấu trúc HGC₃N₃AZ điển hình.

Tính toán DFT trên cơ sở sóng phẳng được thực hiện với phiên bản PBEsol và HSE06 [24, 25], cài đặt trong bộ phần mềm hóa học tính toán Quantum ESPRESSO [26]. Giả thế Vanderbilt bảo toàn chuẩn tối ưu được lựa chọn trong các tính toán với năng lượng ở ngưỡng 80 Ry [27]. Ô mô phỏng được hồi phục cấu trúc tới khi lực tác dụng lên các nguyên tử và ứng suất dư nhỏ hơn các giá trị ngưỡng là 10⁻³ au và 3 kbar. Bề dày lớp chân không của mô hình khoảng 19 Å, đủ để mô phỏng các hệ 2 chiều. Miền Brillouin được chia lưới điểm (12×12) trong các tính toán với tham số smearing ('gaussian', tham số năng lượng 'degauss=0,005 au') thích hợp cho ô mô phỏng (1×1) đảm bảo hội tụ năng lượng toàn phần đến 1 mRy. Lưới điểm (24×24) được sử dụng trong phần tính toán không tự hợp (non-scf). Phân tích Bader được sử dụng khi ước lượng điện tích riêng phần của các nguyên tử trong ô mạng [28]. Mật độ điện tích và spin được minh họa nhờ chương trình VESTA [29], trong đó định hướng spin lên/xuống và giá trị (+/-) của hiệu mật độ điện tích hay spin được minh họa với màu vàng/lá mạ.

3. Kết quả và bàn luận

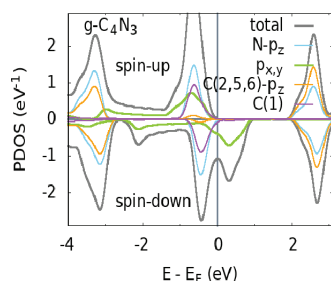
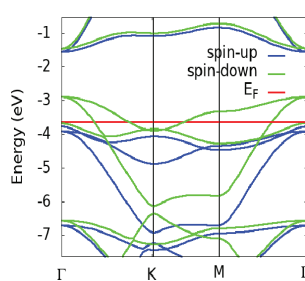
Vấn đề then chốt nằm ở tính chất hóa học của H, Li và những nguyên tố nhóm 2p khác tại vị trí N hay C gCN và nút khuyết của mạng tinh thể. Để thiết kế vật liệu với cấu trúc điện tử và tính chất từ mong muốn, cần phải thử nghiệm những lược đồ biến tính một cách chi tiết. Trong một nghiên cứu có hệ thống về cấu trúc điện tử và trật tự từ của g-C₄N₃, biến tính với H và nguyên tố nhóm 2p, tác giả đã thành công khi thu được tính chất bán dẫn sắt từ và nhất là phản sắt từ trong mạng gCN này [19]. Các thông số cấu trúc như hằng số mạng và độ dài liên kết của các vật liệu thu được từ các lược đồ thiết kế trong nghiên cứu được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số cấu trúc của các hệ nửa kim loại $\text{HGC}_3\text{N}_3\text{AZ}$ khác nhau.

Cấu trúc	a	r_{HG}	r_{GC}	r_{CN}	r_{AN}	r_{AZ}
$\text{g-C}_4\text{N}_3$	4,83		1,44	1,35		
HC_3N_4	4,83	1,05	1,54	1,33		
$\text{C}_3\text{N}_4\text{Li}$	5,02		1,54	1,34	1,58	
$\text{HC}_3\text{N}_4\text{LiF}$	4,87	1,07	1,56	1,33	1,92	1,59
$\text{C}_4\text{N}_3\text{BN}$	4,85		1,43	1,37	1,54	1,48
$\text{C}_4\text{N}_3\text{BF}$	4,85		1,43	1,37	1,53	1,39
$\text{C}_4\text{N}_3\text{CO}$	4,81		1,41	1,37	1,57	1,22
$\text{C}_3\text{N}_4\text{BO}$	4,78		1,42	1,35	1,59	1,29
$\text{BC}_3\text{N}_3\text{CF}$	4,89		1,44	1,38	1,50	1,40

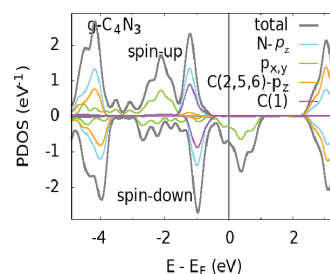
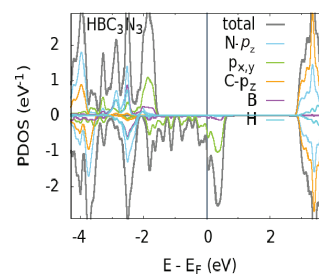
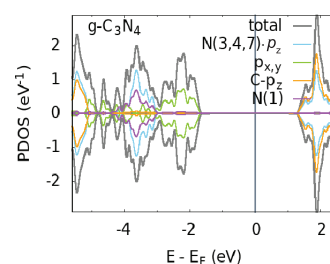
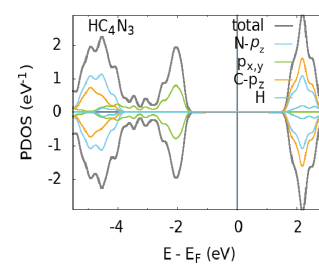
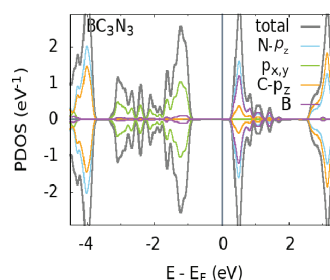
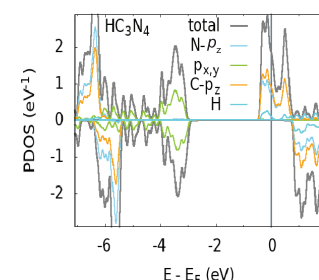
a , r_{HG} , r_{GC} , r_{CN} , r_{AN} và r_{AZ} tương ứng là hằng số mạng cùng các độ dài liên kết trong ô cơ sở (đơn vị Å).

Cấu trúc điện tử của vật liệu gốc $\text{g-C}_4\text{N}_3$ được thể hiện ở hình 2. Mật độ trạng thái riêng phần (PDOS) gồm có các obitan p_z liên kết và phản liên kết C-N gần giá trị năng lượng -4 và 3 eV (hình 2A). Nằm ngay bên dưới mức năng lượng Fermi là các obitan C(1)- và N- p_z không tham gia liên kết. Đặc điểm khác biệt đến từ các điện tử N- sp^2 pyridine với sự bất đối xứng giữa các trạng thái spin lên/xuống của chúng, dẫn đến tính chất nửa kim loại và từ tính. Mức năng lượng Fermi nằm ngay trong vùng hóa trị với phân cực spin - xuống biểu thị bản chất định xứ của những mômen từ spin đóng góp vào tính chất từ của mạng tinh thể này (hình 2B).

(A) PDOS

(B) Dải năng lượng

Hình 2. Cấu trúc điện tử của $\text{g-C}_4\text{N}_3$ tính toán với phiếm hàm PBEsol cho thấy rõ tính chất sắt từ nửa kim loại do các mômen từ spin định xứ N- sp^2 .

Tương phản với vật liệu nửa kim loại này là vật liệu đơn lớp gần gũi của nó gọi là triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [23] với đồ thị PDOS trong hình 3C. Nguyên tử C(1) trong ô mạng $\text{g-C}_4\text{N}_3$ (hình 1) được thay thế bởi N trong triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$ là một chất bán dẫn. Việc thay thế sẽ bơm một điện tử vào mạng $\text{g-C}_4\text{N}_3$, hay ngược lại là một lỗ trống vào mạng $\text{g-C}_3\text{N}_4$ khi thay thế N(1) bởi C [15]. Điện tử/lỗ trống đó sẽ chiếm obitan N- sp^2 . Đối xứng giữa trạng thái spin - lên/xuống của các điện tử N- sp^2 được khôi phục, do đó phân cực spin cũng như từ tính sẽ bị mất đi.

Trong cấu trúc BC_3N_3 (hình 1), khác với C và N ở vị trí gCN, nguyên tử B(1) không còn điện tử p_z sau khi lai hóa. Điều này phản ánh một đặc điểm nổi bật của PDOS với obitan B- p_z giờ đây phải nằm ở trên mức Fermi (hình 3E). Bên cạnh đó, obitan N- sp^2 trước đó nằm thấp hơn obitan N- p_z , giờ đây bị bỏ trống, đã di dời tới vị trí obitan B- p_z . DFT lai HSE cho dự đoán là một chất bán dẫn phi từ trong khi phiếm hàm PBEsol dự đoán một kim loại sắt từ. Bề rộng vùng cấm theo phiếm hàm lai và dạng PBEsol có thể khác nhau đến hơn 1 eV trong những vật liệu này, do vậy việc xác định đúng giá trị bề rộng vùng cấm là tối quan trọng.

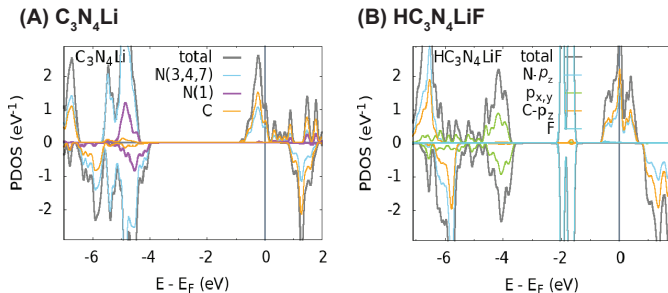
(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

(F)

Hình 3. PDOS của GC_3N_3 (A, C, E) với G là nguyên tử (C, N, B) và các hệ được hydro hóa tương ứng (B, D, F), tính toán với phiếm hàm lai HSE cho ô cơ sở nhận được từ hồi phục cấu trúc với phiếm hàm PBEsol.

Có thể thấy, từ tính định xứ là do các điện tử N- sp^2 pyridine, trong khi cơ chế xuất hiện của nó lại được “bật/tắt” bởi các điện tử p_z ở vị trí gCN của vật liệu. Do vậy, vai trò của hydro hóa ở vị trí đó được cho là then chốt trong việc tìm kiếm từ tính linh động. Trước hết, tác giả xem xét triazine được hydro hóa HC_4N_3 (hình 3D). Khi đó, ta chú ý tới sự biến mất của obitan N- p_z không liên kết nằm ngay bên dưới mức Fermi. Nó bị loại ra khỏi hệ các điện tử p_z ,

dịch chuyển về phía orbital liên kết pi C-N và gần hơn về bản chất với orbital lai hóa sp^3 . Ngoài ra, PDOS của HC_4N_3 sẽ tương đồng với $g-C_3N_4$, là một cấu trúc đẳng điện tử với nó. Bên cạnh đó, cấu trúc HBC_3N_3 đẳng điện tử với $g-C_4N_3$ và cấu trúc điện tử của chúng là tương đồng với nhau (hình 3B). Sự khác biệt chỉ đáng kể ở orbital H-B(1) có năng lượng thấp hơn so với $N-sp^2$, mà giờ đây lại là nguồn gốc của tính chất nửa kim loại.

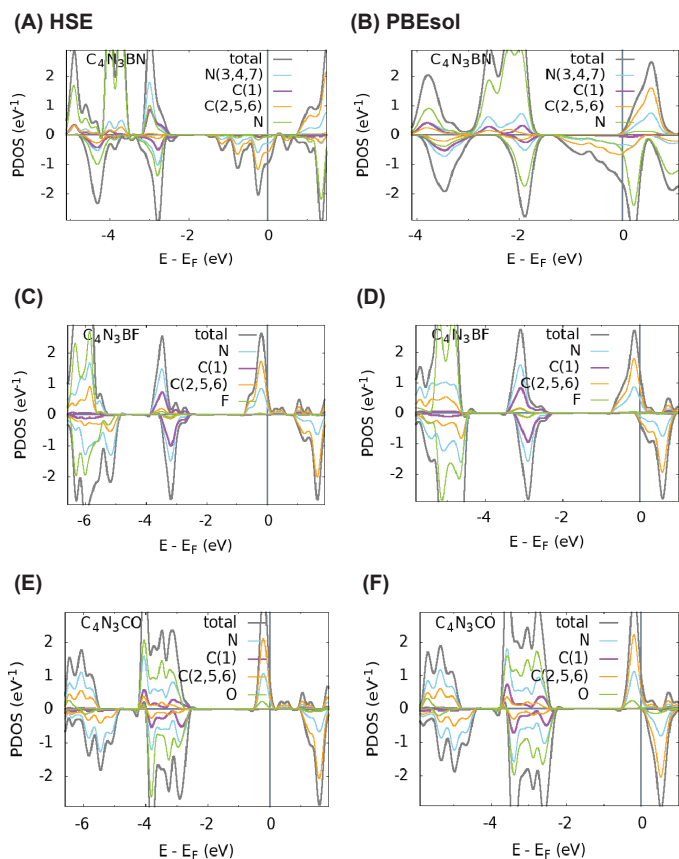
Hệ HC_3N_4 (hình 3F) cho thấy một đặc điểm mới đáng chú ý trong cấu trúc điện tử của nó. Mức năng lượng Fermi nằm trong vùng dẫn với phân cực spin - lên, được hình thành chủ yếu từ điện tử p_z của nguyên tử N và C trong ô cơ sở. Điều này thể hiện rõ tính chất nửa kim loại và từ tính linh động, đối lập với những mômen từ spin $N-sp^2$ định xứ trong mạng $g-C_4N_3$. Vật liệu gốc này rõ ràng thuộc về nhóm M_β , trong khi cấu trúc HC_3N_4 được xếp vào nhóm nửa kim loại M_α [30].

Ta hướng sự chú ý tới vị trí khuyết của mạng tinh thể. Những nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng, cấu trúc C_4N_3A là bán dẫn phi từ với A là H [19] hay Li [31]. Vai trò của biến tính với Li cũng được khảo sát trong một nghiên cứu triazine $g-C_3N_4$ khác [32]. Trong số các cấu trúc vật liệu được thiết kế, BC_3N_3A là SGS, hoặc bán dẫn từ với bề rộng vùng cấm hẹp [19] và không phải là nửa kim loại nên không được xem xét ở đây.



Hình 4. PDOS từ các tính toán với phiếm hàm HSE của 2 hệ nửa kim loại điển hình với từ tính linh động. (A) $g-C_3N_4$ với Li tại vị trí nút khuyết; (B) $g-C_3N_4$ với H tại vị trí N(1) và Li/F tại vị trí nút khuyết.

Trong khi đó, các cấu trúc C_3N_4A với A là H hoặc Li là nửa kim loại với tính chất sắt từ tương đồng với HC_3N_4 (hình 4). Các lược đồ biến tính vật liệu khác với F và Li tại vị trí khuyết và/hoặc H ở vị trí G(1) của mạng tinh thể, tất cả được tập hợp trong bảng 2. Cũng cần chú ý rằng, so với các hệ trạng thái spin định xứ và mômen từ mang bản chất linh động, các trạng thái mở rộng hay phi định xứ sẽ chịu ảnh hưởng lớn hơn bởi biến dạng nén [33]. Thực tế cho thấy, hoàn toàn có thể thu được từ tính linh động trong những hệ khác được biến tính với Li hay các nguyên tố nhóm $2p$ tại vị trí nút khuyết của mạng tinh thể. Hai trong số những cấu trúc như vậy được thể hiện ở hình 4. Trong cả 2 trường hợp, sự chuyển điện tích từ Li gây ra phân cực spin, đặc biệt là của nguyên tử G(1) trong ô mạng cơ sở.

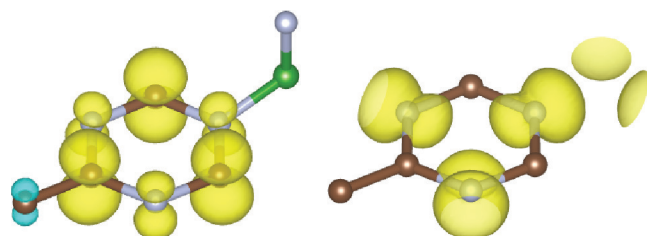


Hình 5. PDOS của C_4N_3AZ với $A=(B, C)$ và $Z=(N, F, O)$ sử dụng phiếm hàm HSE (A, C, E) và PBEsol (B, D, F) (sự đồng tồn tại của các mômen từ spin định xứ C(1)- p_z và linh động C- hay N- p_z được minh họa thêm ở hình 6).

Tiếp đó, xem xét khả năng phân cực spin đối với orbital C(1) không phân cực trong vật liệu $g-C_4N_3$ gốc, với các nguyên tử B và C tại vị trí nút khuyết A. Cấu trúc C_4N_3A trở thành kim loại phi từ, tức là nguyên tử A đã thay đổi triệt để cấu trúc điện tử của mạng $g-C_4N_3$ ban đầu. Do vậy, tác giả trông đợi rằng vai trò của nó cũng sẽ là then chốt trong việc xác định tính chất điện tử và từ của những cấu trúc vật liệu mới này.

Trong cấu trúc C_4N_3BF hay C_4N_3CO với F hay O tương ứng ở trên B hoặc C tại vị trí A, tính chất nửa kim loại quý giá được phục hồi cùng với những đặc điểm đáng chú ý trong cấu trúc điện tử (hình 5). Cả tính chất nửa kim loại và từ tính đều không phụ thuộc vào sự lựa chọn phiếm hàm. Phân cực spin chủ yếu do các điện tử p_z không chỉ của các nguyên tử N mà còn của C (hình 6) thay vì của các điện tử $N-sp^2$ như trong vật liệu gốc $g-C_4N_3$. Mức năng lượng Fermi tương ứng nằm trong vùng dẫn thay vì vùng hóa trị của những vật liệu mới đó và như thế từ tính đã dịch chuyển từ cơ chế định xứ sang linh động. Hơn nữa, dải năng lượng C(1) không phân cực spin trong $g-C_4N_3$ giờ đây lại phân cực spin trong những cấu trúc này, đóng góp khoảng 15% vào phân cực toàn phần của hệ (bảng 2, hình 5 và 6). Kết quả mới đáng chú ý này cho thấy các mômen từ spin định xứ và linh động đồng tồn tại trong những hệ như vậy.

(A) C_4N_3BF

 (B) C_4N_3


Hình 6. Mật độ spin ρ_s của C_4N_3BF và phân mạng C_4N_3 . Spin - lên/xuống được thể hiện bằng màu vàng và lá mạ (giá trị mật độ mức là 0,007).

Bảng 2. Phân tích Löwdin của các hệ nửa kim loại HGC_3N_3AZ khác nhau.

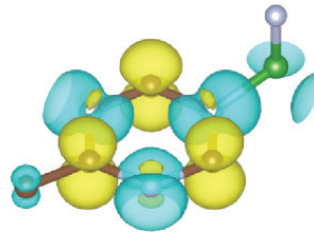
Cấu trúc	p_G	p_C	p_N	p_A	p_Z	$m_{tot/abs}$
g- C_4N_3	0,02	-0,04	0,37			1,00/1,16
HC_3N_4	-0,04	0,22	0,09			1,00/1,09
C_3N_4Li	-0,09	0,25	0,10	0,00		1,00/1,19
HC_3N_4LiF	-0,04	0,25	0,08	0,00	0,00	1,00/1,09
C_4N_3BN	0,12	-0,28	-0,01	-0,04	1,83	1,00/2,90
C_4N_3BF	-0,15	0,31	0,06	0,01	0,01	1,00/1,25
C_4N_3CO	-0,14	0,31	0,05	0,00	0,03	1,00/1,23
C_3N_4BO	-0,09	0,25	0,08	-0,01	0,07	1,00/1,18
BC_3N_3CF	-0,17	0,35	0,02	0,01	0,01	1,00/1,26

p_G, p_C, p_N, p_A và p_Z là (điện tích) phân cực spin của mỗi nguyên tử G, C, N, A và Z trong ô cơ sở (hình 1) với độ từ hóa tổng cộng/tuyệt đối $m_{tot/abs} (\mu_B)$.

Tác giả chọn cấu trúc C_4N_3BF làm đại diện và đưa ra giải thích đơn giản cho những kết quả chính này như sau: mật độ spin ρ_s của hệ ở hình 6A đóng vai trò hỗ trợ sinh động cho cấu trúc điện tử của nó trong hình 5C và 5D. Mômen từ spin định xứ của các điện tử N- sp^2 trong vật liệu gốc g- C_4N_3 trước đó (hình 6B) giờ đây chủ yếu đến từ các điện tử C- p_z linh động và một phần từ các điện tử C(1) định xứ. Cả 2 nguyên tử B và F trong ô mạng gần như không có đóng góp vào phân cực tổng cộng (cột p_A, p_Z của bảng 2). Vai trò của chúng chỉ là gây ra sự chuyển dịch cơ chế từ như vậy.

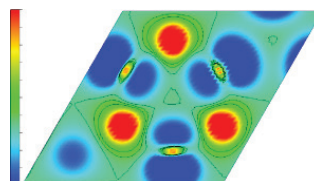
Kết quả này được diễn giải rõ ràng hơn nữa thông qua hiệu mật độ spin $\Delta\rho_s$ (hình 7A), được định nghĩa bằng hiệu số giữa mật độ spin ρ_s của hệ và các phân mạng của nó. Ngoài ra, hiệu ứng chuyển điện tích cũng được đánh giá thông qua hiệu mật độ điện tích $\Delta\rho$, được định nghĩa một cách tương tự và minh họa ở hình 7B. Khi thêm nguyên tử F vào cấu trúc ta thấy điện tích khoảng 1e của B được chuyển cho F (hình 7 và bảng 3), trong khi điện tích 2e còn lại được phân bố đều cho phân mạng C_4N_3 . Hình 7A, 7B và mặt cắt (C, D) cho thấy rõ sự dịch chuyển của phân cực từ các obitan N- sp^2 sang C- p_z .

 (A) $\Delta\rho_s(C_4N_3 + BF)$

 (B) $\Delta\rho(C_4N_3 + BF)$


(C) mặt cắt (0, 0, 1) của hình (A)

(D) mặt cắt (0, 0, 1) của hình (B)



Hình 7. Hiệu mật độ spin $\Delta\rho_s$ và điện tích $\Delta\rho$ từ C_4N_3BF và các phân mạng của nó, giá trị (+/-) được thể hiện bằng màu vàng/lá mạ với giá trị mật độ mức 0,01. Các mặt cắt tương ứng và đường đồng mức thể hiện kết quả tốt hơn. $\Delta\rho_s(A+B)=\rho_s(AB)-\rho_s(A)-\rho_s(B)$; $\Delta\rho(A+B)=\rho(AB)-\rho(A)-\rho(B)$.

Bảng 3. Phân tích điện tích Bader.

Cấu trúc	q_G	q_C	q_N	q_A	q_Z
C_4N_3	3,79	1,47	7,60		
C_4N_3BN	4,20	1,47	8,10	0,00	6,09
C_4N_3BF	4,20	1,52	8,09	0,00	7,98
C_4N_3CO	4,21	1,53	7,60	1,35	8,10

q_G, q_C, q_N, q_A và q_Z tương ứng là số điện tử (trung bình) thuộc về nguyên tử G, C, N, A và Z (bảng 2 và hình 5).

Diễn giải lý - hóa này cũng phù hợp với các trường hợp khác như C_4N_3CO . Điểm khác biệt là C nhường 2 điện tử của nó cho O. Do đó, kết quả với $\rho_s, \Delta\rho_s, \Delta\rho$ và PDOS sẽ tương đồng đối với 2 hệ này và không được thể hiện ở đây (cũng như đối với 2 hệ đẳng điện tử khác là C_3N_4BO và BC_3N_3CF). Trường hợp đáng lưu ý duy nhất là C_4N_3BN , trong đó điện tích 3e của B được chuyển tới 2 phân mạng C_4N_3 và N với phân cực spin ngược nhau, dẫn tới trạng thái cơ bản với trật tự feri từ. Giá trị điện tích spin (điện tích ứng với spin xuống/lên) của chúng khoảng -0,9 và 1,9, vì thế giá trị mômen từ tổng cộng/tuyệt đối sẽ là 1,00/2,90 (hình 5, bảng 2 và 3).

Cơ chế chuyển điện tích và tái sắp xếp của các mômen từ spin nêu trên cũng đưa đến một bức tranh lý - hóa đơn giản, giải thích cho mối liên hệ về cấu trúc điện tử trong các thiết kế vật liệu đơn lớp bán dẫn từ dựa trên vật liệu nửa kim loại triazine g- C_4N_3 [19]. Cụ thể, trong cấu trúc C_4N_3BN , khi được hydro hóa ở vị trí C(1) sẽ thu được một nguyên mẫu bán dẫn phản sắt từ HC_4N_3BN . Nhờ H, chuyển điện tích spin sẽ được tăng cường, với giá trị xấp xỉ -1,8 và 1,8 cho 2 phân mạng nêu trên, dẫn đến giá trị mômen từ 3,6 μ_B của vật liệu [19]. Với 2 cấu trúc còn lại trong bảng 3, tương

ứng sẽ thu được 2 bán dẫn từ lưỡng cực là $\text{HC}_4\text{N}_3\text{BF}$ và $\text{HC}_4\text{N}_3\text{CO}$, những vật liệu với phân cực spin khả dĩ lý thú và hữu ích trong spintronics [34]. Chú ý rằng, các cấu trúc $\text{HC}_4\text{N}_3\text{A}$ tương ứng với A là nguyên tử B hoặc C [19], có đặc trưng cấu trúc điện tử của SGS đóng vai trò trạng thái trung gian trong chuyển pha cấu trúc từ nửa kim loại tới bán dẫn từ của vật liệu gCN này.

4. Kết luận

Tác giả đã trình bày nghiên cứu về từ tính nửa kim loại của một số vật liệu đơn lớp dựa trên cacbon nitơ gCN $\text{g-C}_4\text{N}_3$ và triazine $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Các lược đồ biến tính vật liệu khác nhau với H, Li và nguyên tố nhóm $2p$ được đề xuất dựa trên tính toán DFT, nhằm thiết kế những cấu trúc vật liệu 2 chiều mới với cấu trúc điện tử và từ tính mong muốn. Bằng cách làm sáng tỏ tính chất sắt từ nửa kim loại với mômen từ spin định xứ của các điện tử N- sp^2 pyridine cho thấy vai trò then chốt của H, Li và những nguyên tố nhóm $2p$ khác tại vị trí N hay C gCN cũng như nút khuyết của mạng tinh thể. Ở những lược đồ nhất định, với H tại vị trí gCN và Li/F tại nút khuyết, nghiên cứu đã thành công với những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới mang từ tính linh động. Hơn nữa, với cặp nguyên tử của những nguyên tố nhóm $2p$ ở vị trí nút khuyết, tác giả thu được những cấu trúc vật liệu nửa kim loại mới mà cả 2 cơ chế từ định xứ và linh động đồng tồn tại. Kết quả đáng chú ý này được diễn giải bằng một bức tranh lý - hóa về ảnh hưởng của hiệu ứng chuyển điện tích spin lên cấu trúc điện tử của chúng. Những vật liệu đơn lớp tiên tiến này có tiềm năng rất lớn, từ góc độ nghiên cứu cơ bản và ứng dụng, hướng tới những linh kiện thế hệ tiếp theo của spintronics.

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 103.01-2017.359. Tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke (2007), "Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry", *Angew. Chem. Int. Edit.*, **46**(5), pp.668-699, DOI: 10.1002/anie.200601815.
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S.D. Sarma (2004), "Spintronics: Fundamentals and applications", *Rev. Mod. Phys.*, **76**(2), pp.323-410, DOI: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [3] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, et al. (2001), "Spintronics: A spin-based electronics vision for the future", *Science*, **294**(5546), pp.1488-1495, DOI: 10.1126/science.1065389.
- [4] M.I. Katsnelson, V.Y. Irkhin, L. Chioncel, et al. (2008), "Half - metallic ferromagnets: From band structure to many - body effects", *Rev. Mod. Phys.*, **80**(2), DOI: 10.1103/RevModPhys.80.315.
- [5] A. Hirohata, K. Takanashi (2014), "Future perspectives for spintronic devices", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**(19), DOI: 10.1088/0022-3727/47/19/193001.
- [6] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, et al. (2018), "Antiferromagnetic spintronics", *Rev. Mod. Phys.*, **90**(1), DOI: 10.1103/revmodphys.90.015005.
- [7] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, et al. (2016), "Antiferromagnetic spintronics", *Nat. Nanotechnol.*, **11**(3), pp.231-241.
- [8] R. Sahoo, L. Wollmann, S. Selle, et al. (2016), "Compensated ferrimagnetic tetragonal Heusler thin films for antiferromagnetic spintronics", *Adv. Mater.*, **28**(38), pp.8499-8504, DOI: 10.1002/adma.201602963.
- [9] G.Y. Gao, K.L. Yao (2013), "Antiferromagnetic half - metals, gapless half - metals, and spin gapless semiconductors: The DO_3 -type Heusler alloys", *Appl. Phys. Lett.*, **103**(23), DOI: 10.1063/1.4840318.
- [10] X. Hu (2011), "Half - metallic antiferromagnet as a prospective material for spintronics", *Adv. Mater.*, **24**(2), pp.294-298, DOI: 10.1002/adma.201102555.

- [11] H. Akai, M. Ogura (2006), "Half - metallic diluted antiferromagnetic semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, **97**(2), DOI: 10.1103/physrevlett.97.026401.
- [12] Y. Du, G.Z. Xu, X.M. Zhang, et al. (2013), "Crossover of magnetoresistance in the zero - gap half - metallic Heusler alloy Fe_2CoSi ", *Europhys. Lett.*, **103**(3), DOI: 10.1209/0295-5075/103/37011.
- [13] G. Gao, G. Ding, J. Li, et al. (2016), "Monolayer MXenes: Promising half - metals and spin gapless semiconductors", *Nanoscale*, **8**(16), pp.8986-8994.
- [14] X. Zhang, M. Zhao, A. Wang, et al. (2013), "Spin - polarization and ferromagnetism of graphitic carbon nitride materials", *J. Mater. Chem. C*, **1**(39), DOI: 10.1039/c3tc31213e.
- [15] A. Du, S. Sanvito, S.C. Smith (2012), "First - principles prediction of metal - free magnetism and intrinsic half - metallicity in graphitic carbon nitride", *Phys. Rev. Lett.*, **108**(19), DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.197207.
- [16] X. Li, S. Zhang, Q. Wang (2013), "Stability and physical properties of a tri - ring based porous $\text{g-C}_4\text{N}_3$ sheet", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**(19), DOI: 10.1039/C3CP44660C.
- [17] W.J. Ong, L.L. Tan, Y.H. Ng, et al. (2016), "Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) - based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability?", *Chem. Rev.*, **116**(12), pp.7159-7329, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00075.
- [18] J.S. Lee, X. Wang, H. Luo, et al. (2010), "Fluidic carbon precursors for formation of functional carbon under ambient pressure based on ionic liquids", *Adv. Mater.*, **22**(9), pp.1004-1007, DOI: 10.1002/adma.200903403.
- [19] N.P. Pham, T.N. Nguyen, T.L. Pham, et al. (2021), "From half - metallic to magnetic semiconducting triazine $\text{g-C}_4\text{N}_3$: computational designs and insight", *RSC Adv.*, **11**(62), pp.38944-38948.
- [20] X. Wang, Z. Cheng, G. Zhang, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors for future spintronics and electronics", *Phys. Rep.*, **888**, DOI: 10.1016/j.physrep.2020.08.004.
- [21] D. Rani, L. Bainsla, A. Alam, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors: Fundamental and applied aspects", *J. Appl. Phys.*, **128**(22), DOI: 10.1063/5.0028918.
- [22] Z. Yue, Z. Li, L. Sang, et al. (2020), "Spin gapless semiconductors", *Small*, **16**(31), DOI: 10.1002/sml.201905155.
- [23] E. Kroke, M. Schwarz, E.H. Bordon, et al. (2002), "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichlorotri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures", *New J. Chem.*, **26**(5), pp.508-512.
- [24] J.P. Perdew, Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al. (2008), "Restoring the density - gradient expansion for exchange in solids and surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, **100**(13), DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.
- [25] J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof (2006), "Erratum: Hybrid functionals based on a screened coulomb potential", *J. Chem. Phys.*, **124**(21), DOI: 10.1063/1.2204597.
- [26] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al. (2017), "Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO", *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**(46), DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
- [27] M. Schlipf, F. Gygi (2015), "Optimisation algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials", *Comput. Phys. Commun.*, **196**, pp.36-44, DOI: 10.1016/j.cpc.2015.05.011.
- [28] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman (2009), "A grid - based Bader analysis algorithm without lattice bias", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**(8), DOI: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- [29] K. Momma, F. Izumi (2011), "VESTA3 for three - dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Cryst.*, **44**(6), pp.1272-1276, DOI: 10.1107/S0021889811038970.
- [30] J.M.D. Coey, S. Sanvito (2002), "Half - metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 (invited)", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**(10), DOI: 10.1063/1.1447879.
- [31] A. Hashmi, T. Hu, J. Hong (2014), "Transition from half metal to semiconductor in Li doped $\text{g-C}_4\text{N}_3$ ", *J. Appl. Phys.*, **115**(12), DOI: 10.1063/1.4869778.
- [32] L. Ruan, G. Xu, L. Gu, et al. (2015), "The physical properties of Li-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ monolayer sheet investigated by the first-principles", *Mater. Res. Bull.*, **66**, pp.156- 162, DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.02.044.
- [33] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu (2012), "Half - metallic antiferromagnetism in Cr_{2-x}Se ($0 \leq x \leq 1$): A first - principles study", *Phys. Rev. B*, **86**(13), DOI: 10.1103/physrevb.86.134427.
- [34] X. Li, X. Wu, Z. Li, et al. (2012), "Bipolar magnetic semiconductors: A new class of spintronics materials", *Nanoscale*, **4**, pp.5680-5685, DOI: 10.1039/C2NR31743E.