

# TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ CỦA ĐƠN LỚP GALLIUM SELENIDE: CÁC TÍNH TOÁN BẰNG LÝ THUYẾT PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ

VÕ THỊ TUYẾT VỊ<sup>1</sup>, BÙI DÌNH HỢI<sup>1</sup>  
NGUYỄN VĂN CHƯƠNG<sup>2</sup>, NGUYỄN NGỌC HIẾU<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

<sup>2</sup>Khoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự

<sup>3</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân

\*Email: hieunn@duytan.edu.vn

**Tóm tắt:** Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tính chất điện tử của đơn lớp gallium selenide (GaSe) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Các tính toán của chúng tôi chỉ ra rằng, đơn lớp GaSe ở trạng thái cân bằng là một bán dẫn có vùng cấm xiên với giá trị năng lượng của vùng cấm là 2,27 eV. Các vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe được hình thành nhờ sự đóng góp chủ yếu từ các orbital Ga-*d* và Se-*p*. Điện trường vuông góc làm thay đổi một cách không đáng kể cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe và đặc biệt là năng lượng vùng cấm của đơn lớp GaSe không phụ thuộc vào điện trường vuông góc này.

**Từ khóa:** Đơn lớp GaSe, cấu trúc vùng năng lượng, điện trường ngoài, lý thuyết phiếm hàm mật độ.

## 1 GIỚI THIỆU

Kể từ khi được bóc tách thành công bằng thực nghiệm vào năm 2004, graphene đã trở thành một trong những vật liệu được cộng đồng khoa học quan tâm nghiên cứu nhiều nhất trong suốt 15 năm qua [1]. Do có nhiều tính chất vật lý và hóa học đặc biệt, graphene đã được ứng dụng nhiều trong các thiết bị và linh kiện có kích cỡ nano mét. Tuy vậy, do có năng lượng vùng cấm bằng không nên người ta gặp rất nhiều khó khăn trong việc ứng dụng graphene vào trong các thiết bị quang-điện tử nano. Song song với việc tìm cách khắc phục nhược điểm này ở graphene, các nhà khoa học đã tìm kiếm các vật liệu khác có cấu trúc tương tự graphene nhưng lại có vùng cấm khác không. Nhiều loại vật liệu lớp hai chiều đơn lớp đã được phát hiện như silicene, các vật liệu kim loại chuyển tiếp dichalcogenide hay phosphorene. Tính chất điện tử và truyền dẫn của các vật liệu này

thường rất nhạy với các ảnh hưởng từ bên ngoài như biến dạng cơ học hay điện trường. Đặc biệt, các dị cấu trúc van der Waals được hình thành từ các loại vật liệu hai chiều này được kỳ vọng là có nhiều ứng dụng trong các thiết bị bán dẫn. Gần đây, các vật liệu đơn lớp monochalcogenide với công thức hóa học là MX, trong đó X là các nguyên tố chalcogen (S, Se, Te) và M là các nguyên tố kim loại như Ga, In (nhóm III) hay Ge, Sn (nhóm IV), đã được cộng đồng nghiên cứu đặc biệt quan tâm vì chúng có vùng cấm tương đối rộng và có nhiều đặc tính vật lý thú vị có thể ứng dụng trong các thiết bị quang-điện tử và các thiết bị xúc tác để sản xuất hydro [2].

Gallium selenide (GaSe) là vật liệu có cấu trúc lớp được tạo thành từ các nguyên tố kim loại là Ga (nhóm III) và nguyên tố chalcogen là Se. Trong cấu trúc khối của nó, các lớp GaSe liên kết với nhau bằng lực liên kết van der Waals yếu. Chính vì liên kết yếu giữa các lớp như vậy nên người ta kỳ vọng là có thể tách các đơn lớp GaSe ra từ vật liệu khối bằng các phương pháp bóc tách thông thường. Y. Ma và các cộng sự đã chỉ ra rằng, tính chất điện tử của GaSe phụ thuộc rất lớn vào bề dày của vật liệu, nghĩa là phụ thuộc vào số lớp [3]. Ở dạng cấu trúc khối, GaSe là bán dẫn có vùng cấm thẳng với giá trị năng lượng vùng cấm là 0,99 eV và độ rộng của vùng cấm trong vật liệu GaSe tỉ lệ nghịch với độ dày (số lớp) của vật liệu [3]. Bên cạnh đó, khác với ở dạng khối, đơn lớp GaSe là bán dẫn có vùng cấm xiên. Như vậy, không giống như với graphene (có vùng cấm bằng không), ở trạng thái cân bằng, đơn lớp GaSe có vùng cấm tương đối lớn, khoảng 2,35 eV [3]. Bên cạnh đó, các tính chất điện tử và quang học của đơn lớp GaSe rất nhạy với biến dạng cơ học [3, 4]. Gần đây, các dị cấu trúc van der Waals hai lớp được hình thành từ đơn lớp GaSe và các vật liệu đơn lớp khác cũng đã được nghiên cứu [5, 6, 7]. Các tính toán này đã chỉ ra rằng, đơn lớp GaSe đóng vai trò quan trọng trong việc làm xuất hiện một vùng cấm nhỏ trong dị cấu trúc graphene/GaSe và giá trị của hàng rào Schottky phụ thuộc rất lớn vào khoảng cách giữa hai đơn lớp trong các dị cấu trúc van der Waals.

Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu các tính chất điện tử của đơn lớp GaSe bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Chúng tôi tập trung phân tích sự đóng góp của các orbital của các nguyên tử trong đơn lớp GaSe đối với sự hình thành các vùng năng lượng điện tử của nó. Ảnh hưởng của điện trường ngoài vuông góc lên các tính chất điện tử của đơn lớp GaSe cũng đã được khảo sát trong bài báo này. Bài báo được chia làm 4 phần. Ngoài nội dung tổng quan ở phần 1, mô hình và phương pháp tính toán đã được chúng tôi trình bày ở phần 2. Phần 3 trình bày các kết quả tính toán và thảo luận. Các kết luận của bài báo sẽ được trình bày trong phần 4.

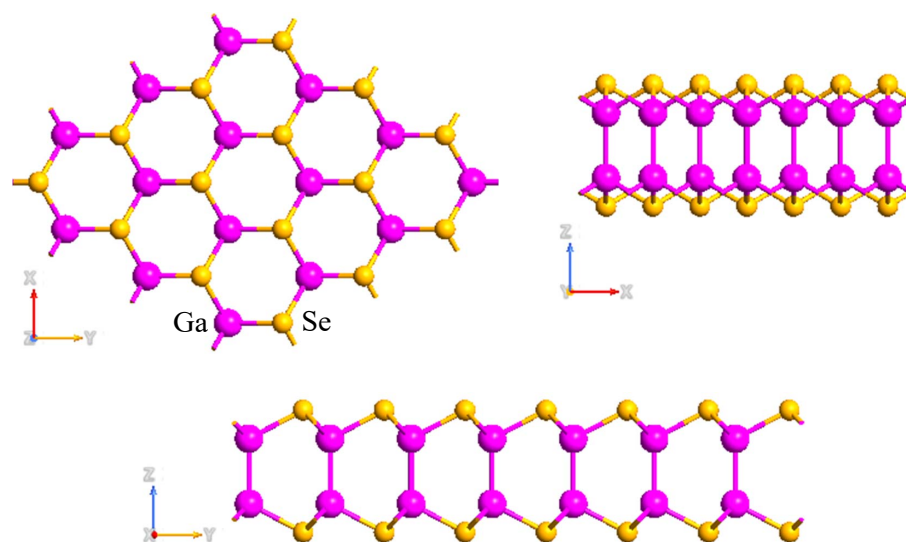
## 2 MÔ HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong bài báo này, các tính toán được thực hiện bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory) thông qua gói mô phỏng Quantum Espresso [8]. Để khảo sát các trao đổi

tương quan, chúng tôi đã sử dụng phép gần đúng gradient tổng quát (generalized gradient approximation – GGA) của Perdew, Burke và Ernzerhof (PBE) [9]. Vùng Brillouin thứ nhất trong các tính toán đã được khảo sát bằng phương pháp Monkhorst-Pack với lưới chia ( $15 \times 15 \times 1$ ). Ngưỡng động năng đối với các sóng phẳng trong các tính toán được chọn là 500 eV. Tất cả các cấu trúc hình học của hệ đã được tối ưu hóa với ngưỡng hội tụ của năng lượng toàn phần và lực tác dụng lên từng nguyên tử lần lượt là  $10^{-6}$  eV và 0.01 eV/Å. Để khảo sát ảnh hưởng của điện trường ngoài lên tính chất điện tử của đơn lớp GaSe, chúng tôi đã đặt một điện trường vuông góc với bề mặt hai chiều của đơn lớp GaSe. Bên cạnh đó, một khoảng chân không 20 Å theo phương thẳng đứng (vuông góc với bề mặt hai chiều của vật liệu) đã được sử dụng để loại bỏ tất cả các tương tác nếu có giữa các lớp lân cận trong vật liệu.

### 3 KẾT QUẢ TÍNH TOÁN VÀ THẢO LUẬN

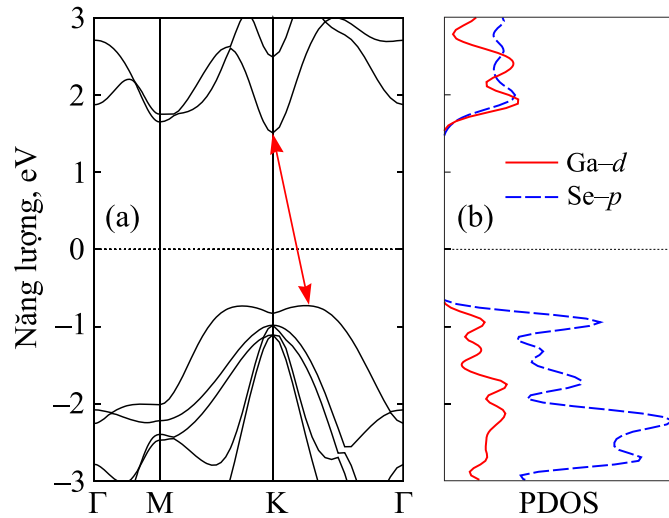
Về mặt cấu trúc, đơn lớp GaSe chứa bốn lớp nguyên tử gồm hai lớp Ga và hai lớp Se được sắp xếp theo thứ tự Ga–Se–Se–Ga. Trong từng đơn lớp GaSe, mỗi nguyên tử Ga liên kết cộng hóa trị với ba nguyên tử Se và một nguyên tử Ga khác. Cấu trúc nguyên tử của đơn lớp GaSe ở trạng thái cân bằng được trình bày như ở Hình 1. Các tính toán của chúng tôi đã cho thấy, sau khi tối ưu hóa cấu trúc, hằng số mạng của đơn lớp GaSe là  $a = 3,74$  Å. Giá trị này rất gần với kết quả mà Huang và các cộng sự đã công bố trước đây (3,82 Å) [4]. Ở trạng thái cân bằng, đơn lớp GaSe là một bán dẫn có vùng cấm xiên



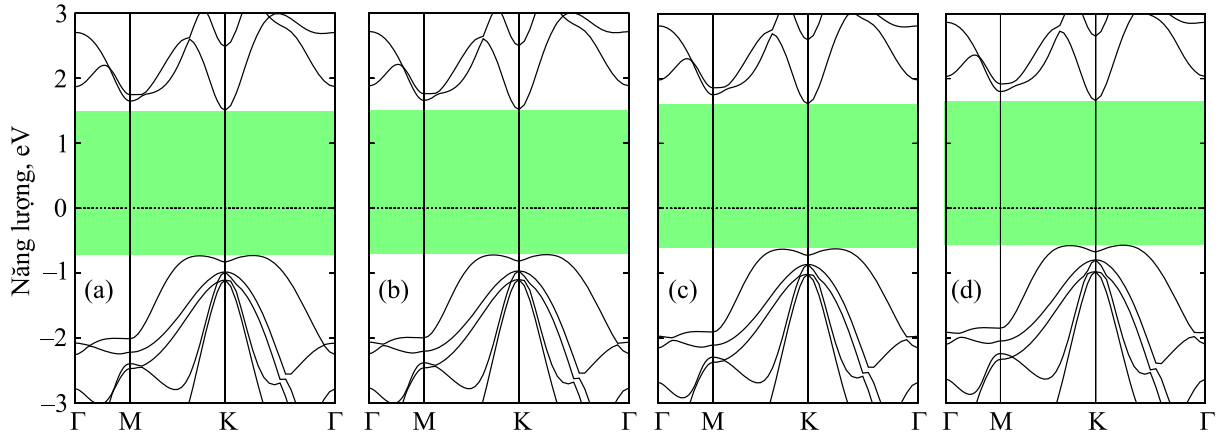
Hình 1: Cấu trúc nguyên tử của đơn lớp GaSe theo các góc nhìn khác nhau. Bề mặt hai chiều của đơn lớp GaSe nằm trong mặt phẳng  $xy$  của hệ trục tọa độ  $Oxyz$ .

với giá trị năng lượng là 2,27 eV. Kết quả này phù hợp các kết quả tính toán trước đây bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ [3]. Trên Hình 2(a), chúng tôi trình bày cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe ở trạng thái cân bằng. Các vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe được tính toán dọc theo các hướng đối xứng  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  trong miền năng lượng từ -3 eV đến 3 eV. Vùng cấm của đơn lớp GaSe được hình thành từ giữa điểm cực đại của vùng hóa trị và điểm cực tiểu của vùng dẫn, trong đó, cực đại của vùng hóa trị nằm ở khoảng giữa trên đường thẳng K $\Gamma$  và cực tiểu của vùng dẫn nằm ngay tại điểm K như được thể hiện trong Hình 2(a). So với GaSe ở dạng khối, giá trị năng lượng vùng cấm của đơn lớp GaSe lớn hơn giá trị năng lượng vùng cấm của GaSe ở dạng khối (năng lượng vùng cấm của GaSe dạng khối khoảng 0,99 eV [3]). Một điều cần lưu ý khi khảo sát bài toán về giá trị của năng lượng vùng cấm đó là trong các tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ, các cách tiếp cận khác nhau (nghĩa là sử dụng các hàm tương quan khác nhau) có thể cho các giá trị khác nhau. Tập trung vào vùng con cao nhất của vùng hóa trị, chúng ta thấy rằng, xét về mặt năng lượng, sự chênh lệch giữa cực đại của vùng hóa trị và giá trị năng lượng của vùng con cao nhất này tại điểm K là không đáng kể. Điều này có thể làm cho chúng ta có kỳ vọng rằng, có thể sẽ có sự chuyển từ bán dẫn vùng cấm xiên sang bán dẫn vùng cấm thẳng nếu đơn lớp GaSe chịu các tác động từ bên ngoài như biến dạng hay được đặt trong điện trường.

Đi sâu vào xem xét sự đóng góp của các orbital nguyên tử của Ga và Se vào sự hình thành các vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe, chúng tôi đã tiến hành tính toán mật độ trạng thái riêng phần (partial density of states – PDOS) của các orbital nguyên tử của Ga và Se như biểu diễn ở Hình 2(b). Các tính toán của chúng tôi chỉ ra rằng, các vùng



Hình 2: Cấu trúc vùng năng lượng điện tử (a) và mật độ trạng thái (PDOS) (b) của đơn lớp GaSe ở trạng thái cân bằng.



Hình 3: Cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe khi có mặt của điện trường ngoài: (a)  $E_{ext} = 0$ , (b)  $E_{ext} = 1$  V/nm, (c)  $E_{ext} = 2$  V/nm, và (d)  $E_{ext} = 3$  V/nm.

năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe được hình thành chủ yếu từ sự đóng góp của các orbital Ga- $d$  và Se- $p$ . Từ Hình 2(b) chúng ta thấy rằng, trong khi sự đóng góp của các orbital Ga- $d$  và Se- $p$  cho vùng dẫn là tương đối đồng đều thì sự đóng góp của các orbital Se- $p$  cho vùng hóa trị là nổi trội. Bên cạnh đó, sự đóng góp của các orbital Ga- $d$  cho vùng dẫn và vùng hóa trị gần như là cân bằng.

Để khảo sát ảnh hưởng của các tác động bên ngoài lên tính chất điện tử của đơn lớp GaSe, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của điện trường ngoài  $E_{ext}$  lên các tính chất điện tử của đơn lớp GaSe. Một điện trường ngoài  $E_{ext}$  với cường độ từ 0 đến 3 V/nm được đặt vuông góc với đơn lớp GaSe trong quá trình khảo sát. Ảnh hưởng của điện trường ngoài lên cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe được biểu diễn ở Hình 3. Từ Hình 3 chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng, không như kỳ vọng, điện trường không làm xuất hiện sự chuyển pha trong đơn lớp GaSe và đơn lớp GaSe vẫn là bán dẫn với vùng cấm xiên. Điện trường ngoài làm thay đổi một cách không đáng kể cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe. So với ở trạng thái cân bằng ( $E_{ext} = 0$  V/nm), điện trường ngoài đã làm cho vùng hóa trị tiến lại gần mức Fermi ( $E_F = 0$ ) và cũng đồng thời làm cho vùng dẫn tiến dần ra xa mức Fermi. Hệ quả của việc này là năng lượng vùng cấm của đơn lớp không thay đổi khi đơn lớp chịu tác động của điện trường ngoài. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả của các nghiên cứu gần đây đối với các vật liệu đơn lớp monochalcogenide nhóm III [10].

## 4 KẾT LUẬN

Trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu tính chất điện tử của đơn lớp GaSe và ảnh hưởng của điện trường ngoài lên tính chất điện tử của nó bằng cách sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Đơn lớp GaSe ở trạng thái cân bằng là bán dẫn với vùng cấm xiên được hình thành từ cực tiểu của vùng dẫn nằm ngay tại điểm K và cực đại vùng hóa trị nằm trên đường  $K\Gamma$  trong vùng Brillouin thứ nhất. Các tính toán bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ cũng chỉ ra rằng, ảnh hưởng của điện trường ngoài vuông góc lên cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp GaSe là không đáng kể và năng lượng vùng cấm không phụ thuộc vào điện trường ngoài về cả đặc tính (xiên/thẳng) và độ lớn.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOS-TED) trong đề tài mã số 103.01-2017.309.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov (2004), *Science* **306**, pp. 666–669.
- [2] Y. Cui, L. Peng, L. Sun, Q. Qiana, Y. Huang (2018), *Journal of Materials Chemistry A* **6**, pp. 22768–22777.
- [3] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, L. Yu, B. Huang (2013), *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, pp. 7098–7105.
- [4] L. Huang, Z. Chen, J. Li (2015), *RSC Advances* **5**, pp. 5788–5794.
- [5] H.V. Phuc, N.N. Hieu, B.D. Hoi, C.V. Nguyen (2018), *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, pp. 17899–17908.
- [6] H.V. Phuc, V.V. Ilyasov, N.N. Hieu, B. Amin, C.V. Nguyen (2018), *Journal of Alloys and Compounds* **750**, pp. 765–773.
- [7] K.D. Pham, H.V. Phuc, N.N. Hieu, B.D. Hoi, C.V. Nguyen (2018), *AIP Advances* **8**, pp. 075207-1–075207-9.
- [8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch (2009), *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, pp. 395502–395520.

- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (1996), *Physical Review Letters* **77**, pp. 3865–3868.
- [10] F. Guo, Y. Wu, Z. Wu, C. Ke, C. Zhou, T. Chen, H. Li, C. Zhang, M. Fu, J. Kang (2017), *Nanoscale Research Letters* **12**, 409-1–409-6.

**Title:** ELECTRONIC PROPERTIES OF MONOLAYER GALLIUM SELENIDE: DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS

**Abstract:** In the present work, we study the electronic properties of monolayer gallium selenide (GaSe) using density functional theory. Our calculations indicate that, at the equilibrium state, monolayer GaSe is a semiconductor with an indirect band gap of 2.27 eV. The electronic bands of monolayer GaSe were formed by a main contribution from the Ga-*d* and Se-*p* orbitals. The effect of a perpendicular electric field on electronic bands is quite weak and the energy gap of monolayer GaSe does not depend on the electric field.

**Keywords:** Monolayer GaSe, band structure, external electric field, density functional theory.