

TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ VÀ QUANG HỌC CỦA ĐƠN LỚP AlTe

ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF AlTe MONOLAYER

Huỳnh Ngọc Toàn¹, Nguyễn Quang Cường², Dũng Văn Lữ^{3*}

¹Trường Đại học Duy Tân

²Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân

³Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: dvlu@ued.udn.vn

(Nhận bài: 30/3/2021; Chấp nhận đăng: 09/7/2021)

Tóm tắt - Trong bài báo này, nhóm tác giả tiến hành khảo sát các tính chất điện tử và quang học của đơn lớp monochalcogenide nhóm III AlTe bằng cách sử dụng nguyên lý đầu (*ab-initio*) của lý thuyết phiếm hàm mật độ. Dựa trên việc phân tích phổ phonon, đơn lớp AlTe được khẳng định là có cấu trúc bền vững. Kết quả tính toán cho thấy, đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng là bán dẫn có vùng cấm xiên với độ rộng vùng cấm là 1,91 eV. Hằng số điện môi tĩnh $\epsilon_1(0)$ của đơn lớp AlTe là 3,104, lớn hơn so với một số vật liệu có cấu trúc tương tự. Đơn lớp AlTe có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong miền tử ngoại gần và có cường độ hấp thụ cực đại là $78,76 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng năng lượng ánh sáng tới là 5,67 eV. Các kết quả tìm được không chỉ làm sáng tỏ thêm về các tính chất vật lý của đơn lớp AlTe mà còn mở ra triển vọng ứng dụng của nó trong các thiết bị quang - điện tử.

Từ khóa - Đơn lớp AlTe; lý thuyết phiếm hàm mật độ; tính chất điện tử; tính chất quang học

1. Tổng quan

Kể từ khi được bóc tách thành công từ graphite vào năm 2004, graphene đã trở thành một trong những vật liệu có sức hút mãnh liệt đối với các nhà khoa học trong suốt gần hai thập niên qua do nó có nhiều tính chất vật lý và hóa học nổi trội [1]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của graphene là có vùng cấm bằng không nên gặp nhiều trở ngại trong việc ứng dụng vào các thiết bị quang - điện tử, chẳng hạn như transistor hiệu ứng trường. Vì vậy, song song với việc tìm cách khắc phục các nhược điểm của graphene, các nhà khoa học đã không ngừng tìm kiếm các vật liệu khác có cấu trúc tương tự graphene. Hệ quả là, một loạt các vật liệu hai chiều đơn lớp có cấu trúc tương tự graphene đã được tìm thấy, chẳng hạn như silicene [2], phosphorene [3]... Đặc biệt, các kim loại chuyển tiếp nhóm dichalcogenide [4, 5] và monochalcogenide [6] đã được cộng đồng khoa học đặc biệt quan tâm vì chúng sở hữu những tính chất vật lý và hóa học đặc biệt. Khác với graphene, hầu hết các vật liệu hai chiều này đều có vùng cấm tương đối lớn [7, 8], phù hợp với việc ứng dụng chế tạo các thiết bị như bộ tách sóng quang [9, 10] hay transistor hiệu ứng trường [11, 12].

Vật liệu monochalcogenide nhóm III được tiên đoán là có nhiều ứng dụng trong thực tế, đặc biệt là trong công nghệ phân tách nước [13]. Bằng nhiều phương pháp khác nhau, một loạt các lớp nano của vật liệu monochalcogenide nhóm III đã được tổng hợp thành công bằng thực nghiệm gần đây, chẳng hạn như GaS [14], GaSe [15], InS [16], InSe [17]...

Abstract - In this paper, we do a survey on the electronic and optical properties of the group III monochalcogenide AlTe monolayer using the density function theory. The dynamical stability of AlTe monolayer is confirmed via the analysis of its phonon spectrum. The obtained results indicate that, the AlTe monolayer at the equilibrium state is an indirect semiconductor with band gap of 1.91 eV. The static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ of AlTe monolayer is 3.104, which is higher than that of several similar materials. AlTe monolayer has the ability to strongly absorb light in the near-ultraviolet region and maximum absorption intensity is $78.76 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at the incident light energy of 5.67 eV. Our findings not only give a deeper understanding of the physical properties of the AlTe monolayer, but also open up the prospect of its application in opto-electronic devices.

Key words - AlTe monolayer; density functional theory; electronic properties; optical properties

Cũng giống như tổng hợp graphene, phương pháp tổng hợp vật liệu hai chiều thông dụng nhất đó là phương pháp bóc tách cơ học. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây chỉ tập trung vào các hợp chất có chứa các nguyên tố S và Se mà ít quan tâm đến các nguyên tố Te, mặc dù Te hay O cũng là thuộc nhóm các nguyên tố chalcogen. Bên cạnh đó, khi nghiên cứu các vật liệu monochalcogenide nhóm III, các hợp chất có chứa Ga và In dường như được quan tâm nhiều hơn. Đơn lớp AlTe là vật liệu hai chiều họ monochalcogenide nhóm III có cấu trúc nguyên tử thuộc nhóm đối xứng D_{3h} . Các nghiên cứu trước đây về đơn lớp AlTe cho thấy, đây là bán dẫn vùng cấm xiên với độ rộng vùng cấm khoảng 1,84 eV được báo cáo bởi Demirci và các cộng sự [6]. Tuy nhiên, nhiều vấn đề về thuộc tính điện tử hay tính chất quang của vật liệu này vẫn chưa được sáng tỏ. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chủ yếu tập trung nghiên cứu các tính chất điện tử của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng như cấu trúc vùng năng lượng, mật độ trạng thái. Bên cạnh đó, một số tính chất quang như hàm điện môi và hệ số hấp thụ của vật liệu cũng được chú ý.

2. Phương pháp nghiên cứu

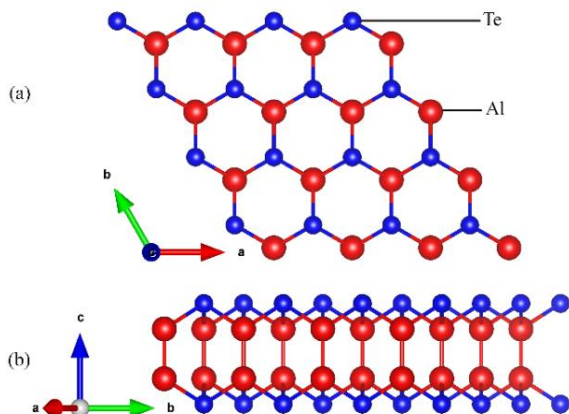
Nhóm tác giả thực hiện tính toán các tính chất điện tử của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng bằng cách sử dụng gói mô phỏng Quantum Espresso [18] dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ với gần đúng gradient tổng quát (GGA). Hàm trao đổi tương quan Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) đã

¹ Duy Tan University (Huynh Ngoc Toan)

² Institute of Research and Development, Duy Tan University (Nguyen Quang Cuong)

³ The University of Danang - University of Science and Education (Dung Van Lu)

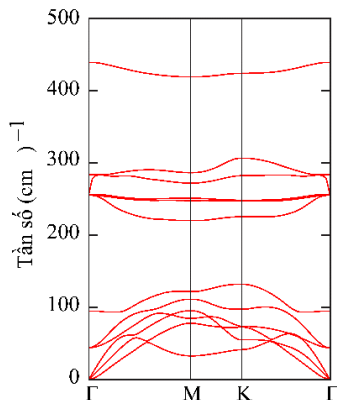
được sử dụng trong nghiên cứu này [19]. Bên cạnh đó, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp lý thuyết hàm mật độ cải tiến (DFT-D2) để khảo sát các lực tương tác van der Waals có thể tồn tại trong xếp lớp [20]. Nhóm tác giả tiến hành khảo sát vùng Brillouin thứ nhất bằng phương pháp chia lưới là $(12 \times 12 \times 1)$. Trong quá trình tối ưu hóa cấu trúc, ngưỡng hội tụ đối với lực và năng lượng lần lượt là 10^{-6} eV/Å và 400 eV. Nhóm tác giả cũng sử dụng một khoảng chân không là 20 Å theo phương vuông góc với bề mặt hai chiều của đơn lớp để loại bỏ tương tác giữa các lớp lân cận trong quá trình tính toán.



Hình 1. Cấu trúc nguyên tử của đơn lớp AlTe theo các góc nhìn khác nhau: (a) Nhìn từ trên xuống và (b) nhìn theo phương ngang

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

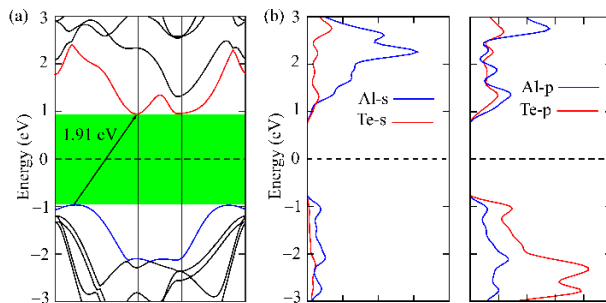
Cấu trúc của đơn lớp AlTe được xây dựng theo cấu trúc của đơn lớp GaSe và GaS, đây là hai vật liệu đã được tổng hợp thành công trước đó [14, 21]. Đơn lớp AlTe thuộc nhóm không gian D_{3h} , có cấu trúc dạng tổ ong. Mỗi ô đơn vị AlTe chứa 4 nguyên tử bao gồm 2 nguyên tử Al và 2 nguyên tử Te với bốn lớp được xếp theo thứ tự Te – Al – Al – Te. Cấu trúc nguyên tử của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng được nhóm tác giả biểu diễn như Hình 1. Trước khi bắt đầu các tính toán, nhóm tác giả đã tiến hành tối ưu hóa cấu trúc nguyên tử của đơn lớp để năng lượng toàn phần của hệ đạt ở giá trị thấp nhất. Kết quả tính toán của nhóm tác giả cho thấy rằng, ở trạng thái cân bằng thì đơn lớp AlTe có hằng số mạng $a = b = 4.056$ Å, độ dài liên kết Al–Al, Al–Te, Te–Te lần lượt là 2,54 Å, 2,67 Å, 5,13 Å. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đây [6, 22].



Hình 2. Phổ phonon của đơn lớp AlTe

Bên cạnh đó, nhóm tác giả cũng thực hiện tính toán để

kiểm tra tính ổn định của vật liệu. Phổ phonon của đơn lớp AlTe được thể hiện như trong Hình 2. Có bốn nguyên tử trong ô đơn vị của AlTe, do đó, phổ phonon của nó có 12 nhánh dao động, bao gồm ba nhánh dao động âm ở vùng tần số thấp và chín nhánh dao động quang ở miền tần số cao hơn. Từ Hình 2 ta thấy, có một khoảng tần số mà ở đó cả các dao động âm và dao động quang cùng tồn tại. Điều này có thể dẫn đến là có sự tán xạ mạnh giữa các phonon âm và phonon quang, làm cho Janus AlTe có thể có độ dẫn nhiệt thấp. Qua quan sát trên Hình 2 thì ta thấy, không có sự xuất hiện của tần số âm trong phổ phonon. Điều này cho thấy tính ổn định về mặt động học của đơn lớp AlTe. Bằng cách sử dụng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát cấu trúc vùng năng lượng của AlTe. Từ Hình 3(a) ta thấy, cực tiểu của vùng dẫn nằm ở điểm K, còn cực đại của vùng hóa trị nằm trên đường $\Gamma - K$. Điều đó có nghĩa rằng, đơn lớp AlTe là bán dẫn vùng cấm xiên với độ rộng vùng cấm thu được là 1,91 eV, phù hợp với kết quả tính toán của Chen và cộng sự [6, 22]. Năng lượng toàn phần của đơn lớp AlTe thu được ở trạng thái cân bằng là $-927,2$ eV. Sự đóng góp của các orbital nguyên tử vào cấu trúc vùng năng lượng cũng được nhóm tác giả tính toán. Mật độ trạng thái riêng phần (PDOS) của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng được thể hiện như trong Hình 3(b). Chúng ta có thể thấy, sự đóng góp cho vùng năng lượng gần mức Fermi đến từ orbital Al-p và Te-p là chủ yếu, lớn hơn rất nhiều so với sự đóng góp của orbital Al-s và Te-s.



Hình 3. (a) Cấu trúc vùng năng lượng và (b) PDOS của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng

Nhóm tác giả tiếp tục nghiên cứu quang phổ của đơn lớp AlTe bằng cách khảo sát ánh sáng phân cực song song dọc theo trục c . Do năng lượng vùng cấm của đơn lớp AlTe nhỏ nên các đặc trưng quang học của nó thể hiện đầy đủ trong vùng năng lượng thấp. Vì vậy, nhóm tác giả sẽ tính toán các đặc trưng quang học của AlTe với năng lượng photon nằm trong khoảng từ 0 eV đến 12 eV. Chúng ta có thể xác định các đặc tính quang học của vật liệu thông qua hằng số điện môi được xác định bởi công thức $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Trong đó, phần ảo $\varepsilon_2(\omega)$ có thể thu được bằng cách lấy tổng của các dịch chuyển giữa trạng thái trống và lấp đầy; Phần thực $\varepsilon_1(\omega)$ được suy ra từ hệ thức Kramer – Kronig [23, 24]:

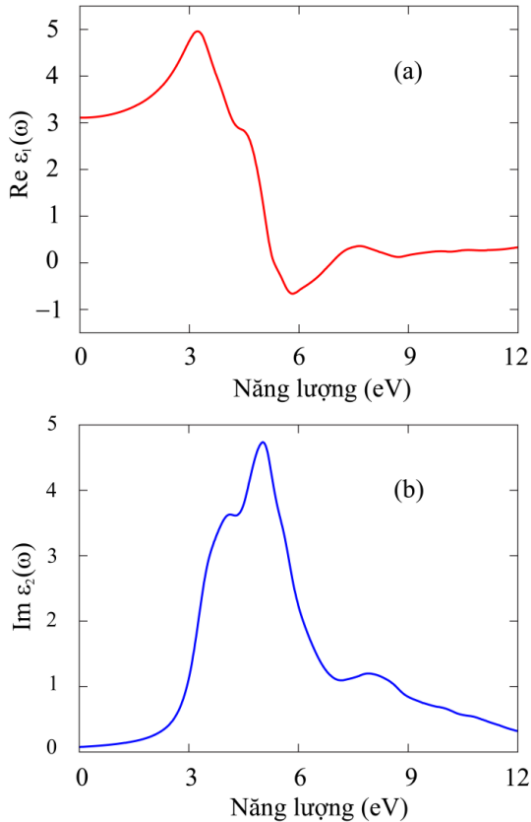
$$\varepsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2 \omega^2} \sum_{m'\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle \times f_{kn}(1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (1)$$

và

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

Trong đó, m và e lần lượt là khối lượng và điện tích của electron, ω là tần số góc của photon tới, V là thể tích ô đơn vị, p là toán tử động lượng, $|knp\rangle$ là hàm sóng tinh thể và f_{kn} là hàm phân bố Fermi.

Hàm điện môi của đơn lớp AlTe được nhóm tác giả trình bày như trong Hình 4. Như chúng ta đã biết, hằng số điện môi liên quan trực tiếp đến cấu trúc vùng điện tử của vật liệu. Trong mô hình Penn [25], hằng số điện môi tĩnh $\epsilon_1(0)$ tỉ lệ nghịch với năng lượng vùng cấm thẳng của bán dẫn. Kết quả thu được cho thấy, hằng số điện môi tĩnh của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng $\epsilon_1(0) = 3,104$. Giá trị này cao hơn so với đơn lớp GaS (2,68) và nhỏ hơn so với đơn lớp GaSe (4,03) [26]. Trong phần thực, giá trị âm nằm trong khoảng từ 5,32 eV đến 6,92 eV. Điều này cho thấy bản chất kim loại của đơn lớp AlTe nằm trong vùng ánh sáng tử ngoại của phổ điện từ. Các đặc tính quang học chính của bán dẫn có mối quan hệ chặt chẽ với $\epsilon_2(\omega)$ của hàm điện môi. Qua Hình 4 ta thấy, chỉ có một đỉnh chính cho cả phần thực và phần ảo nằm ở năng lượng photon tới lần lượt là 3,22 eV và 5,02 eV. Các đỉnh này là do sự chuyển dịch trực tiếp của điện tử từ vùng hóa trị sang vùng dẫn.

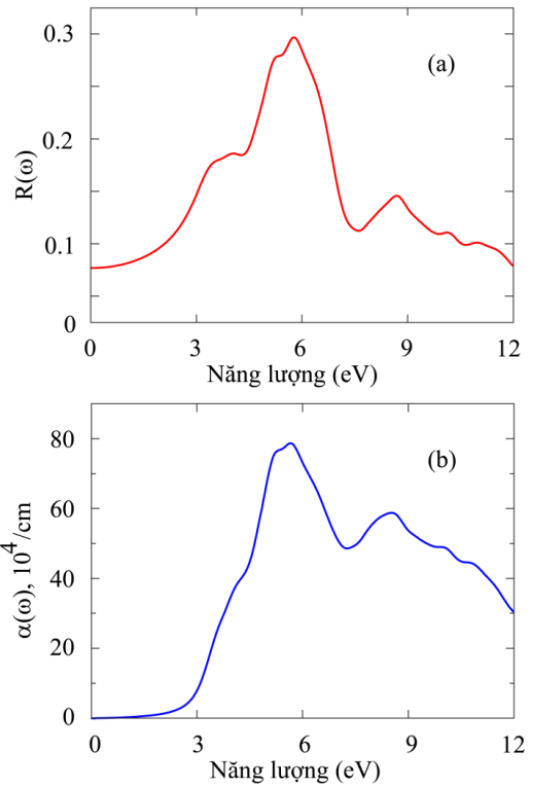


Hình 4. Phần thực (a) và phần ảo (b) của hàm điện môi của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng

Hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và hệ số phản xạ $R(\omega)$ có thể suy ra từ $\epsilon(\omega)$ theo công thức [27]:

$$\alpha^{ij}(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} - \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{Và} \quad R^{ij}(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega) + i\epsilon_2^{ij}(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega) + i\epsilon_2^{ij}(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (4)$$



Hình 5. Hệ số phản xạ (a) và hệ số hấp thụ (b) của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng

Kết quả tính toán hệ số phản xạ và hệ số hấp thụ được trình bày như trong Hình 5. Qua Hình 5(a) ta thấy, giá trị cực đại của hệ số phản xạ đạt 0,296 tại năng lượng ánh sáng tới 5,79 eV. Điều đó cho thấy, vật liệu này phản xạ tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại. Giá trị này cao hơn so với các vật liệu tương tự như GaS [26]. Đặc tính quan trọng trong tính chất quang của vật liệu là hệ số hấp thụ. Hình 5(b) thể hiện hệ số hấp thụ của đơn lớp AlTe ở trạng thái cân bằng. Sự hấp thụ quang được kích hoạt trong miền ánh sáng nhìn thấy và cường độ của nó tăng nhanh. Tương tự với hệ số phản xạ, kết quả tính toán cho thấy giá trị cực đại của hệ số hấp thụ đạt giá trị $78,76 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ tại năng lượng 5,67 eV. Điều này thể hiện được tiềm năng ứng dụng của đơn lớp AlTe trong các thiết bị quang điện, đặc biệt trong vùng ánh sáng tử ngoại.

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã nghiên cứu tính chất điện tử và tính chất quang học của đơn lớp AlTe sử dụng nguyên lý đầu (*ab-initio*) dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ. Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả cho thấy, đơn lớp AlTe sở hữu vùng cấm xiên với độ rộng vùng cấm tương đối lớn. Đơn lớp AlTe cũng thể hiện tính chất quang tương đối tốt khi sở hữu hằng số điện môi tĩnh cao hơn một số vật liệu cùng cấu trúc như GaS. Ngoài ra, đơn lớp AlTe còn thể hiện sự hấp thụ và phản xạ ánh sáng tốt trong vùng ánh sáng tử ngoại. Điều này cho thấy, tiềm năng của vật liệu này trong các ứng dụng quang - điện tử.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số B2019-DN03-43.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science*. 2004; 306(5696), 666-9.
- [2] Randviir EP, Brownson DAC, Banks CE. "A decade of graphene research: production, applications and outlook". *Materials Today*. 2014; 17(9), 426-32.
- [3] Shaikh GA, Raval D, Babariya B, Gupta SK, Gajjar PN. "An ab-initio study of blue phosphorene monolayer: Electronic, vibrational and optical properties". *Materials Today: Proceedings*. 2020.
- [4] Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li L-J, Loh KP, Zhang H. "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets". *Nature Chemistry*. 2013; 5(4), 263-75.
- [5] Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, Khan U, et al. "Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials". *Science*. 2011; 331(6017), 568.
- [6] Demirci S, Avazlı N, Durgun E, Cahangirov S. "Structural and electronic properties of monolayer group III monochalcogenides". *Physical Review B*. 2017; 95(11), 115409.
- [7] Ma Z, Wang B, Ou L, Zhang Y, Zhang X, Zhou Z. "Structure and properties of phosphorene-like IV-VI 2D materials". *Nanotechnology*. 2016; 27(41), 415203.
- [8] Lin J-H, Zhang H, Cheng X-L, Miyamoto Y. "Single-layer group IV-V and group V-IV-III-VI semiconductors: Structural stability, electronic structures, optical properties, and photocatalysis". *Physical Review B*. 2017; 96(3), 035438.
- [9] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin AS, Su H, Castro Neto AH. "Phosphorene: from theory to applications". *Nature Reviews Materials*. 2016; 1(11), 16061.
- [10] Wang H, Zhang C, Chan W, Tiwari S, Rana F. "Ultrafast response of monolayer molybdenum disulfide photodetectors". *Nature Communications*. 2015; 6(1), 8831.
- [11] Das S, Demarteau M, Roelofs A. "Ambipolar Phosphorene Field Effect Transistor". *ACS Nano*. 2014;8(11):11730-8.
- [12] Podzorov V, Gershenson ME, Kloc C, Zeis R, Bucher E. "High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides". *Applied Physics Letters*. 2004; 84(17), 3301-3.
- [13] Cui Y, Peng L, Sun L, Qian Q, Huang Y. "Two-dimensional few-layer group-III metal monochalcogenides as effective photocatalysts for overall water splitting in the visible range". *Journal of Materials Chemistry A*. 2018; 6(45), 22768-77.
- [14] Hu P, Wang L, Yoon M, Zhang J, Feng W, Wang X, et al. "Highly Responsive Ultrathin GaS Nanosheet Photodetectors on Rigid and Flexible Substrates". *Nano Letters*. 2013; 13(4), 1649-54.
- [15] Hu P, Wen Z, Wang L, Tan P, Xiao K. "Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors". *ACS Nano*. 2012; 6(7), 5988-94.
- [16] Acharya S, Dutta M, Sarkar S, Basak D, Chakraborty S, Pradhan N. "Synthesis of Micrometer Length Indium Sulfide Nanosheets and Study of Their Dopant Induced Photoresponse Properties". *Chemistry of Materials*. 2012; 24(10), 1779-85.
- [17] Feng W, Zhou X, Tian WQ, Zheng W, Hu P. "Performance improvement of multilayer InSe transistors with optimized metal contacts". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015; 17(5), 3653-8.
- [18] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials". *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009; 21(39), 395502.
- [19] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. "Generalized Gradient Approximation Made Simple". *Physical Review Letters*. 1996; 77(18), 3865-8.
- [20] Grimme S. "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction". *Journal of Computational Chemistry*. 2006; 27(15), 1787-99.
- [21] Lei S, Ge L, Liu Z, Najmaei S, Shi G, You G, et al. "Synthesis and Photoresponse of Large GaSe Atomic Layers". *Nano Letters*. 2013; 13(6), 2777-81.
- [22] Chen X, Huang Y, Liu J, Yuan H, Chen H. "Thermoelectric Performance of Two-Dimensional AlX (X = S, Se, Te): A First-Principles-Based Transport Study". *ACS Omega*. 2019; 4(18), 17773-81.
- [23] Karazhanov SZ, Ravindran P, Kjekshus A, Fjellvåg H, Svensson BG. "Electronic structure and optical properties of ZnX (X = O, S, Se, Te): A density functional study". *Physical Review B*. 2007; 75(15), 155104.
- [24] Delin A, Ravindran P, Eriksson O, Wills JM. "Full-potential optical calculations of lead chalcogenides". *International Journal of Quantum Chemistry*. 1998;69(3):349-58.
- [25] Penn DR. "Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors". *Physical Review*. 1962;128(5):2093-7.
- [26] Jappor HR, Habeeb MA. "Optical properties of two-dimensional GaS and GaSe monolayers". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018; 101, 251-5.
- [27] Ravindran P, Delin A, Johansson B, Eriksson O, Wills JM. "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO₂". *Physical Review B*. 1999; 59(3), 1776-85.