

Ảnh hưởng của biến dạng trục lên tính chất quang của đơn lớp GeS

Effect of uniaxial strain on optical properties of monolayer GeS

Nguyễn Văn Chương^a, Ngô Thị Anh^b, Cáp Kim Hoàng^c, Nguyễn Ngọc Hiếu^{d,*}
Van Chuong Nguyen, Thi Anh Ngo, Kim Hoang Cap, Ngoc Hieu Nguyen

^aKhoa Cơ khí, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Hà Nội, Việt Nam

Department of Mechanical Engineering, Le Quy Don Technical University, Ha Noi, Viet Nam

^bTrường Cao đẳng Giao thông Vận tải Trung ương V, Đà Nẵng, Việt Nam

The Central Transport College No. V, Da Nang, Viet Nam

^cKhoa Khoa học Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Quảng Trị, Quảng Trị, Việt Nam

Department of Natural Sciences, Quang Tri Teaching Training College, Quang Tri, Viet Nam

^dViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

Institute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang, Viet Nam

(Ngày nhận bài: 26/12/2018, ngày phản biện xong: 08/01/2019, ngày chấp nhận đăng: 20/01/2019)

Tóm tắt

Sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng trục lên các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS. Các tính toán đã chỉ ra rằng, phổ quang học của đơn lớp GeS là có tính dị đẳng hướng cao. Hệ số hấp thụ của đơn lớp GeS có giá trị lớn trong miền năng lượng từ 4,5 eV đến 6,0 eV. Ảnh hưởng của biến dạng lên các tham số quang học của đơn lớp GeS thể hiện rõ trong miền năng lượng hơn 5 eV.

Từ khóa: Đơn lớp GeS, tính chất quang, biến dạng trục, lý thuyết phiếm hàm mật độ

Abstract

We studied the effect of uniaxial strain on the optical characteristics of monolayer GeS using density functional theory. Calculated results have shown that the optical spectrum of single-layer GeS is highly anisotropic. The absorption coefficient of the monolayer GeS is high in the energy region from 4.5 eV to 6.0 eV. The effect of uniaxial strain on the optical parameters of the monolayer GeS expresses clearly in the energy region greater than 5 eV.

Keywords: Monolayer GeS, optical properties, uniaxial strain, density functional theory

1. Mở đầu

Từ khi được khám phá vào năm 2001 [1], graphene đã trở thành một trong những đối tượng được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong suốt hơn 15 năm qua [2]. Tuy nhiên, là vật liệu bán kim loại với vùng cấm bằng không, graphene có những hạn chế nhất định trong việc ứng dụng

vào trong các thiết bị và linh kiện điện tử, chẳng hạn như các transistor dựa trên graphene [3] và sự không tương thích giữa graphene và các linh kiện điện tử silicon [4]. Bên cạnh việc tìm cách khắc phục nhược điểm này của graphene, một hướng nghiên cứu mới trong vài năm gần đây, đó là tìm kiếm các vật liệu có cấu trúc tương tự graphene để

thay thế nó. Các nghiên cứu này tập trung vào các vật liệu hai chiều như phosphorene, antimonene, các vật liệu kim loại chuyển tiếp (transition metal dichalcogenide - TMD), monochalcogenides... Khác với graphene, các vật liệu hai chiều này là các bán dẫn, với những tính chất thú vị và tiềm năng ứng dụng đầy hứa hẹn, như photodetector [5, 6], transistor hiệu ứng trường (FETs) [7, 8]. Những tiềm năng ứng dụng này đã thúc đẩy các nhà khoa học tiếp tục nghiên cứu các tính chất vật lý nổi trội của các loại vật liệu này và tìm kiếm các tiềm năng ứng dụng của chúng đối với các linh kiện điện tử và quang điện tử hiệu năng cao.

Vật liệu GeS ở dạng khối đã được nghiên cứu từ lâu [9] tuy nhiên, đến nay đơn lớp GeS vẫn chưa được thực nghiệm tổng hợp thành công. Một vài nghiên cứu thực nghiệm gần đây đã tổng hợp được các lớp nano GeS với kích thước khoảng 3 nm [10]. Tuy nhiên, đã có nhiều nghiên cứu lý thuyết về đơn lớp GeS trong thời gian qua [11 – 13]. Các nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu bền cơ học và bền nhiệt. Các tính toán bằng mô phỏng động học đã tiên đoán được rằng đơn lớp GeS có thể tồn tại đến nhiệt độ 800 K và hoàn toàn có thể tổng hợp được bằng thực nghiệm trong tương lai gần [13]. Xu và các cộng sự đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu bán dẫn với vùng cấm xiên và các đặc trưng quang học của nó là rất bất đẳng hướng [14]. Tính chất dị đẳng hướng này của đơn lớp GeS có thể làm cho nó trở thành một vật liệu có khả năng ứng dụng cao trong các thiết bị quang điện tử như trong các bộ lọc phân cực tuyến tính. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các tính chất quang học của đơn lớp GeS biến dạng trục bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Ảnh hưởng của các biến dạng trục theo các hướng khác nhau lên các đặc trưng quang học như hằng số điện môi, hệ số hấp thụ hay độ phản xạ quang học... của đơn lớp GeS cũng đã được tập trung nghiên cứu và thảo luận trong bài báo này.

2. Phương pháp tính toán

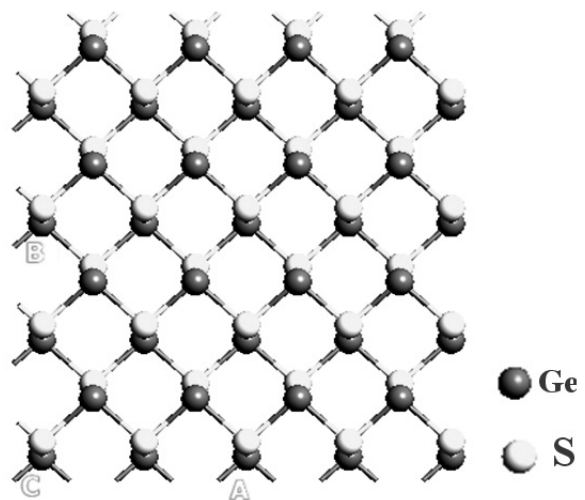
Trong bài báo này, các tính toán được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ (density functional theory – DFT) với các gần

đúng gradient tổng quát (Generalized Gradient Approximations – GGA) của hàm Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [15, 16]. Trong các tính toán DFT này, giá trị ngưỡng của năng lượng là 500 eV. Để loại bỏ các tương tác có thể giữa các lớp GeS lân cận, chúng tôi đã sử dụng một khoảng chân không 20 Å theo phương vuông góc với bề mặt hai chiều của vật liệu. Để tối ưu cấu trúc hình học của GeS, quá trình tối ưu được thực hiện cho đến lúc lực tác dụng lên mỗi nguyên tử là nhỏ hơn 10^{-3} eV/Å và ngưỡng hội tụ đối với năng lượng là 10^{-6} eV.

Sử dụng lý thuyết nhiễu loạn hàm mật độ, chúng tôi tập trung nghiên cứu các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS như hằng số điện môi, hệ số hấp thụ và độ dẫn quang của vật liệu. Để khảo sát ảnh hưởng của biến dạng trục lên các tham số quang học, chúng tôi sử dụng định nghĩa biến dạng $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, trong đó l_0 và l lần lượt là hằng số mạng của vật liệu trước và sau biến dạng.

3. Kết quả và thảo luận

Đơn lớp GeS là vật liệu có cấu trúc trục thoi (orthorhombic structure) được mô tả như Hình 1. Cấu trúc lục giác không đồng phẳng (puckered honeycomb lattice) của GeS là dị đẳng hướng theo các hướng dọc theo các trục zigzag và armchair. Ở trạng thái cân bằng, các hằng số mạng của đơn lớp GeS lần lượt là $a = 3,675$ Å và $b = 4,474$ Å. Kết quả tính toán này của chúng tôi phù hợp với số liệu đạt được của các nghiên cứu trước đây [17].



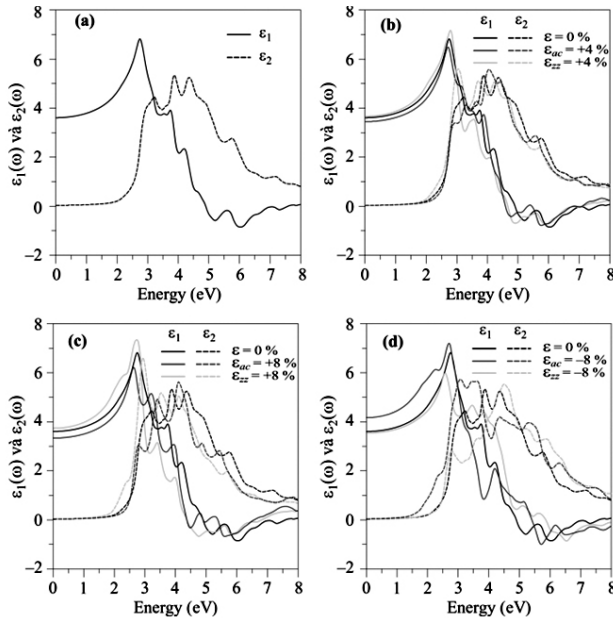
Hình 1. Cấu trúc hình học của vật liệu hai chiều đơn lớp GeS

Để bắt đầu cho các tính toán về các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS, chúng tôi tiến hành tính toán các hằng số điện môi của đơn lớp GeS $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, trong đó $\epsilon_1(\omega)$ và $\epsilon_2(\omega)$ lần lượt là phần thực và phần ảo của hằng số điện môi. Thông thường, phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ sẽ được tính toán trước, sau đó, chúng ta sẽ tìm được phần thực $\epsilon_1(\omega)$ bằng phép biến đổi Kramers-Kronig. Thật vậy, phần ảo $\epsilon_2(\omega)$ của hằng số điện môi được tính theo công thức [18]

$$\epsilon_2^{ij}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{Vm^2 \omega^2} \sum_{mn\sigma} \langle kn\sigma | p_i | kn'\sigma \rangle \langle kn'\sigma | p_j | kn\sigma \rangle \times f_{kn}(1 - f_{kn'}) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega), \quad (1)$$

trong đó, ω là tần số góc của bức xạ điện từ, V là diện tích của ô đơn vị, p là toán tử xung lượng, e và m lần lượt là điện tích và khối lượng của điện tử, $|kn\sigma\rangle$ là hàm sóng của tinh thể với vector sóng là \vec{k} . f_{kn} là hàm phân bố Fermi-Dirac và σ là spin tương ứng với trị riêng E_{kn} . Bằng phép dịch chuyển Kramers-Kronig, phần thực $\epsilon_1(\omega)$ của hằng số điện môi được viết dưới dạng [18, 19]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2)$$



Hình 2 (a) biểu diễn sự phụ thuộc của các phần thực và ảo của hằng số điện môi vào năng lượng của bức xạ điện từ ở trạng thái cân bằng. Từ Hình

2 (a), chúng ta thấy rằng, ở miền năng lượng thấp (nhỏ hơn 3 eV), trong hằng số điện môi thì phần thực $\epsilon_1(\omega)$ có giá trị lớn hơn phần ảo $\epsilon_2(\omega)$. Tuy nhiên, ở miền năng lượng lớn hơn thì ngược lại, và đặc biệt là trong miền năng lượng lớn hơn 5 eV, phần thực $\epsilon_1(\omega)$ của hằng số điện môi nhận giá trị âm. Khi đơn lớp GeS bị biến dạng theo hai hướng là dọc theo trục zigzag và dọc theo trục armchair, từ Hình 2 (b,c,d) chúng ta thấy rằng phổ quang học của đơn lớp GeS là dị đẳng hướng.

Hình 2. Phần thực và phần ảo của hằng số điện môi của đơn lớp GeS ở trạng thái cân bằng $\epsilon = 0$ (a), khi bị biến dạng kéo 4% (b), biến dạng kéo 8% (c), và biến dạng nén 8% (d). ϵ_{ac} và ϵ_{zz} dùng để chỉ biến dạng dọc theo trục armchair và zigzag trong mặt phẳng hai chiều của đơn lớp GeS.

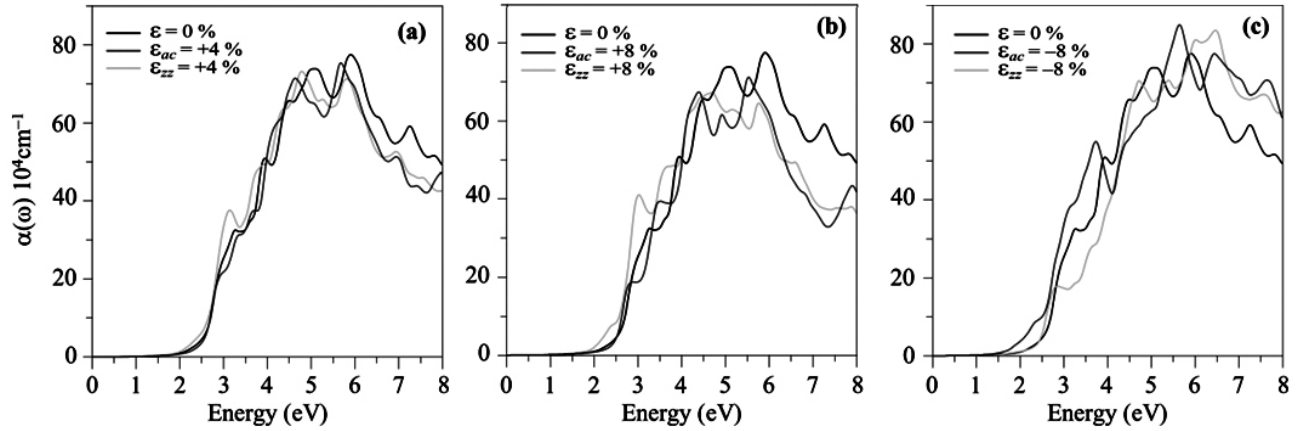
Hệ số hấp thụ được tính toán bằng biểu thức [20]

$$\alpha^{ij}(\omega) = \frac{2\omega k^{ij}(\omega)}{c}, \quad (3)$$

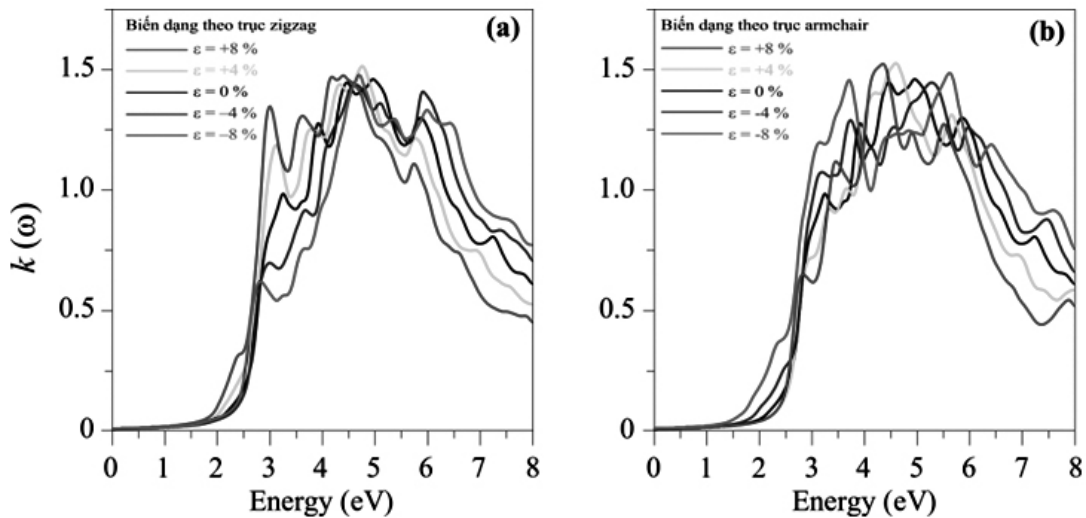
trong đó, c là vận tốc ánh sáng trong chân không và k^{ij} là chỉ số tắt dần. Chỉ số k^{ij} được tính thông qua hằng số điện môi theo biểu thức [20]

$$k^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} - \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Các tính toán về hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ của đơn lớp GeS bị biến dạng được biểu diễn lần lượt ở Hình 3 và 4. Từ Hình 3 chúng ta thấy rõ ràng rằng, tính chất dị hướng của trong phổ hấp thụ thể hiện càng rõ khi độ biến dạng càng lớn (xem Hình 3(c)). Bên cạnh đó, về mặt độ lớn, chúng ta thấy rằng, ảnh hưởng của biến dạng lên hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ trong miền năng lượng từ 0 đến 2 eV là gần như không đáng kể và ở miền năng lượng cao hơn thì vai trò của biến dạng càng rõ ràng. Giá trị của hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ và chỉ số tắt dần $k^{ij}(\omega)$ tăng nhanh khi năng lượng của trường ngoài lớn hơn 2 eV. Đặc biệt, ở miền năng lượng từ 5 eV đến 8 eV, trong khi biến dạng kéo làm giảm hệ số hấp thụ của đơn lớp thì biến dạng nén lại làm tăng giá trị của hệ số hấp thụ.



Hình 3. Ảnh hưởng của biến dạng trục lên hệ số hấp thụ $\alpha(\omega)$ của đơn lớp GeS: (a) khi bị biến dạng kéo 4% (b), biến dạng kéo 8% (c) và biến dạng nén 8% (d). $\epsilon = 0$ dùng để chỉ vật liệu không bị biến dạng.



Hình 4. Ảnh hưởng của biến dạng trục lên hệ số tắt dần $k(\omega)$ của đơn lớp GeS: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.

Độ phản xạ quang học được tính thông qua các thành phần của hằng số điện môi và chỉ số tắt dần bằng biểu thức [20]

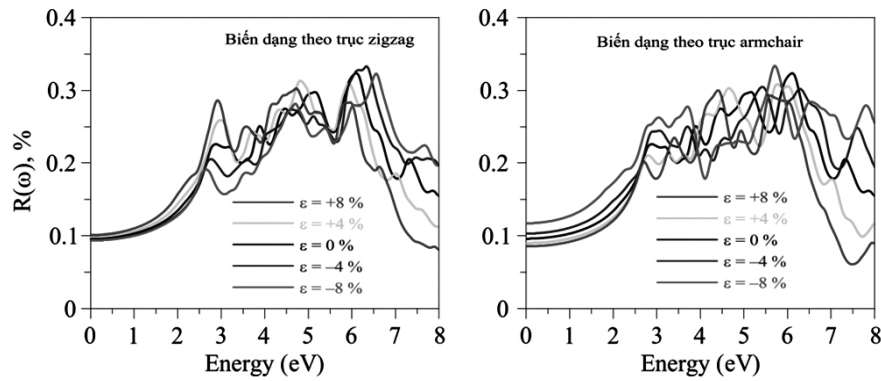
$$R^{ij}(\omega) = \frac{(n^{ij} - 1)^2 + k^{ij^2}}{(n^{ij} - 1)^2 - k^{ij^2}} = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} - 1}{\sqrt{\epsilon_1^{ij} + i\epsilon_2^{ij}} + 1} \right|^2, \quad (5)$$

trong đó, n^{ij} là hệ số phản xạ được tính thông qua biểu thức

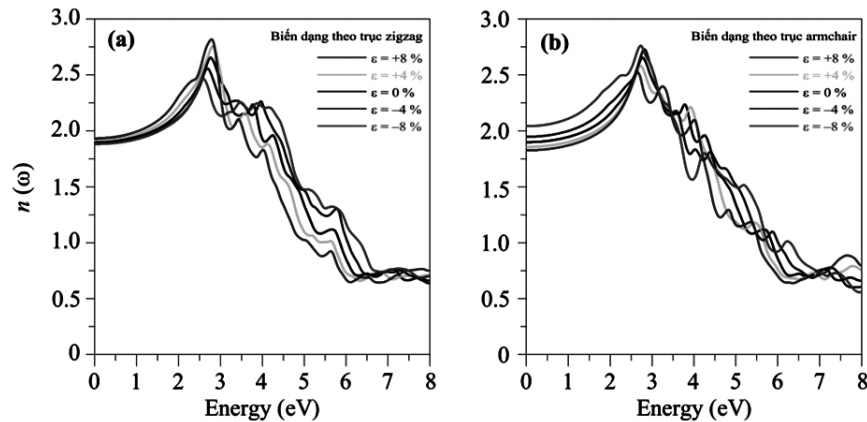
$$n^{ij}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\epsilon_1^{ij}(\omega)^2 + \epsilon_2^{ij}(\omega)^2} + \epsilon_1^{ij}(\omega) \right]^{1/2}. \quad (6)$$

Từ Hình 5(a), chúng ta thấy rằng ảnh hưởng của biến dạng dọc theo trục zigzag lên độ phản xạ quang học trong miền năng lượng từ 0 đến 2,5 eV hầu như là không đáng kể. Trong khi đó, ảnh hưởng

của biến dạng dọc theo trục armchair trong miền năng lượng này đã là rõ nét (Hình 5(b)). Đặc biệt hơn, ở miền năng lượng thấp này, trong khi biến dạng dọc theo trục armchair làm tăng độ phản xạ quang học của đơn lớp GeS. Nhìn chung, vai trò của biến dạng thể hiện càng rõ ràng ở miền năng lượng lớn. Hệ số phản xạ n^{ij} của đơn lớp GeS biến dạng trong miền năng lượng từ 0 đến 8 eV cũng được trình bày trong Hình 6. Chúng ta thấy rằng, hệ số phản xạ tăng trong miền năng lượng thấp (nhỏ hơn 3 eV) rồi giảm khá nhanh trong miền năng lượng lớn hơn. So với các đặc trưng quang học khác, đường biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số phản xạ vào năng lượng là khá trơn.



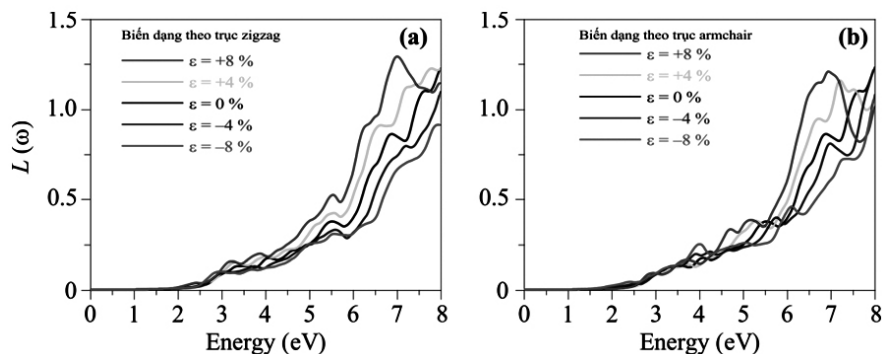
Hình 5. Độ phản xạ quang học $R(\omega)$ của đơn lớp GeS biến dạng: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.



Hình 6. Hệ số phản xạ $n^i(\omega)$ của đơn lớp GeS biến dạng: (a) biến dạng dọc theo trục zigzag và (b) biến dạng dọc theo trục armchair.

Cuối cùng, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của biến dạng lên sự mất mát năng lượng của điện tử $L(\omega)$ (Electron energy loss spectrum). Sự mất mát năng lượng của điện tử cũng được tính thông qua hằng số điện môi $L(\omega) = -Im(\epsilon^{-1})^j$. Hình 7

cho thấy rằng, giá trị $L(\omega)$ tăng theo năng lượng của bức xạ điện từ. Khi bị biến dạng, theo cả hai hướng, chúng ta thấy rằng, trong khi biến dạng kéo làm tăng giá trị của $L(\omega)$ thì biến dạng nén lại làm giảm giá trị của $L(\omega)$.



Hình 7. Sự mất mát năng lượng trong đơn lớp GeS bị biến dạng dọc theo trục zigzag (a) và armchair (b).

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng trục lên các đặc trưng quang học của đơn lớp GeS bằng lý thuyết hàm mật độ. Với những tính chất vật lý lạ thường, đơn

lớp GeS được kỳ vọng là sẽ có nhiều ứng dụng trong công nghệ, đặc biệt là trong công nghệ chế tạo các thiết bị quang điện tử. Các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng, đơn lớp GeS là vật liệu có tính dị đẳng hướng cao do đó ảnh hưởng của

biến dạng dọc theo các trục khác nhau là rất khác nhau. Bên cạnh đó, với hệ số hấp thụ lớn trong miền tử ngoại giữa, đơn lớp GeS có thể có nhiều ứng dụng trong các thiết bị quang điện tử.

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, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science* **306** (2004) 666.
- [2] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *The electronic properties of graphene*, *Rev. Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
- [3] F. Schwierz, *Graphene transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 487.
- [4] N.B. Le, T.D. Huan, L.M. Woods, *Tunable spin-dependent properties of zigzag silicene nanoribbons*, *Phys. Rev. Appl.* **1** (2014) 054002.
- [5] F. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. Ferrari, M. Vitiello, M. Polini, *Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems*, *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 780.
- [6] C. Xie, C. Mak, X. Tao, F. Yan, *Photodetectors based on two-dimensional layered materials beyond graphene*, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1603886.
- [7] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang, *Black phosphorus field-effect transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **9** (2014) 372.
- [8] V. Podzorov, M. Gershenson, C. Kloc, R. Zeis, E. Bucher, *High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides*, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3301.
- [9] J.D. Wiley, S. Pennington, E. Schönherr, *Electrical conductivity of GeS*, *Physica Status Solidi (b)* **96** (1979) K37.
- [10] C. Li, L. Huang, G.P. Snigdha, Y. Yu, L. Cao, *Role of boundary layer diffusion in vapor deposition growth of chalcogenide nanosheets: The case of GeS*, *ACS Nano* **6** (2012) 8868.
- [11] A.K. Singh, R.G. Hennig, *Computational prediction of two-dimensional group-IV mono-chalcogenides*, *Appl. Phys. Lett.* **105** (2014) 042103.
- [12] W. Hua, Q. Xiaofeng, *Two-dimensional multiferroics in monolayer group IV monochalcogenides*, *2D Mater.* **4** (2017) 015042.
- [13] L. Huang, F. Wu, J. Li, *Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer GeX and SnX (X = S, Se, Te)*, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 114708.
- [14] L. Xu, M. Yang, S.J. Wang, Y.P. Feng, *Electronic and optical properties of the monolayer group-IV monochalcogenides MX (M=Ge, Sn; X=S, Se, Te)*, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 235434.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple* *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 1396.
- [17] L. Huang, F. Wu, J. Li, *Structural anisotropy results in strain-tunable electronic and optical properties in monolayer GeX and SnX (X = S, Se, Te)*, *J. Chem. Phys.* **144** (2016) 114708.
- [18] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, *Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 155104.
- [19] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, *Full-potential optical calculations of lead chalcogenides*, *Int. J. Quantum Chem.* **69** (1998) 349-358.
- [20] P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J.M. Wills, *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO₂*, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1776.

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 103.01-2017.309.