

ẢNH HƯỞNG CỦA LIÊN KẾT SPIN QUỸ ĐẠO LÊN TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ CỦA MoS₂ ĐƠN LỚP

Nhận bài:

23 – 09 – 2018

Chấp nhận đăng:

25 – 12 – 2018

<http://jshe.ued.udn.vn/>Nguyễn Văn Hiếu^{a*}, Nguyễn Văn Chương^b, Lê Thị Thu Phương^c, Lê Công Nhân^d, Nguyễn Ngọc Hiếu^e

Tóm tắt: Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo lên tính chất điện tử của MoS₂ đơn lớp được đặt trong điện trường bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng, có sự tách các vùng con ở lân cận mức Fermi trong cấu trúc vùng năng lượng điện tử của MoS₂ đơn lớp khi xét đến liên kết quỹ đạo spin. Bên cạnh đó, chúng tôi nhận thấy rằng đã xảy ra sự chuyển pha bán dẫn - kim loại trong MoS₂ đơn lớp khi điện trường ngoài bằng 1,0 V/Å.

Từ khóa: MoS₂ đơn lớp; tính chất điện tử; lý thuyết phiếm hàm mật độ.

1. Mở đầu

Kể từ khi được khám phá vào năm 2004 [1], graphene là một trong những vật liệu được rất nhiều nhà khoa học cả lý thuyết lẫn thực nghiệm tập trung nghiên cứu do chúng có nhiều tính chất vật lý hấp dẫn. Việc bóc tách được graphene vào năm 2004 đã mở ra một kỷ nguyên mới cho vật liệu nano carbon này với hàng nghìn công bố khoa học liên quan đến nó mỗi năm trong suốt gần 15 năm qua. Chẳng hạn, vào năm 2014, khi khảo sát ảnh hưởng của graphene đến khoa học và công nghệ 10 năm sau khi graphene được bóc tách thành công bằng thực nghiệm, Randviir và các cộng sự thống kê được rằng, mỗi ngày đã có hơn 40 bài báo liên quan đến graphene đã được công bố trong năm 2013 [2]. Mặc dù vậy, graphene là vật liệu có vùng cấm bằng không nên chúng ta gặp nhiều khó khăn khi ứng dụng chúng vào trong các thiết bị điện tử, chẳng hạn như các transistor dựa trên graphene không thể tắt (switch off) được do graphene có vùng cấm bằng không [3]. Song

song với việc tìm cách làm xuất hiện vùng cấm trong graphene, các nhà khoa học đã tìm kiếm các loại vật liệu bán dẫn khác có cấu trúc tương tự như graphene nhưng có vùng cấm khác không. Thật vậy, các vật liệu hai chiều đơn lớp dichalcogenide (có công thức hóa học dạng MX₂) là những bán dẫn với vùng cấm tương đối lớn [4]. Tính chất điện tử và truyền dẫn của MX₂ rất nhạy với các điều kiện bên ngoài như biến dạng hay điện trường ngoài. Molybdenum disulfide MoS₂ là một trong số vật liệu đặc trưng của nhóm vật liệu dichalcogenide.

Khác với graphene, ở dạng khối, MoS₂ là bán dẫn có vùng cấm tự nhiên tương đối lớn [5]. Về mặt công nghệ, đơn lớp MoS₂ đã được tổng hợp thành công bằng nhiều cách khác nhau như bóc tách cơ học (mechanical exfoliation) [6,7], bóc tách trong pha lỏng (liquid exfoliation) [8] hay lắng đọng hơi hóa học (chemical vapor deposition) [9]. Ảnh hưởng của điện trường và biến dạng lên tính chất điện tử của đơn lớp MoS₂ đã được nghiên cứu bằng nhiều phương pháp khác nhau [10,12]. Johari và các cộng sự [13,15] đã chỉ ra rằng các tính chất điện tử của vật liệu dichalcogenide MX₂ nói chung và MoS₂ nói riêng là rất nhạy với các tác động bên ngoài như biến dạng cơ học, pha tạp và điện trường ngoài. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của áp suất cao lên cấu trúc nguyên tử, các trạng thái điện tử và tính chất nhiệt

^aTrường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng^bHọc viện Kỹ thuật Quân sự, Hà Nội^cTrường Đại học Sư phạm – Đại học Huế^dTrường Đại học Sài Gòn^eTrường Đại học Duy Tân

* Tác giả liên hệ

Nguyễn Văn Hiếu

Email: nvhieu@ued.udn.vn

điện của một số kim loại chuyển tiếp dichalcogenide MX_2 cũng đã được nghiên cứu bằng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ [16,18].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (spin-orbit coupling - SOC) lên tính chất điện tử của MoS_2 đơn lớp khi có mặt của điện trường ngoài bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory - DFT). Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của SOC lên cấu trúc vùng năng lượng điện tử và sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm vào điện trường ngoài của đơn lớp MoS_2 .

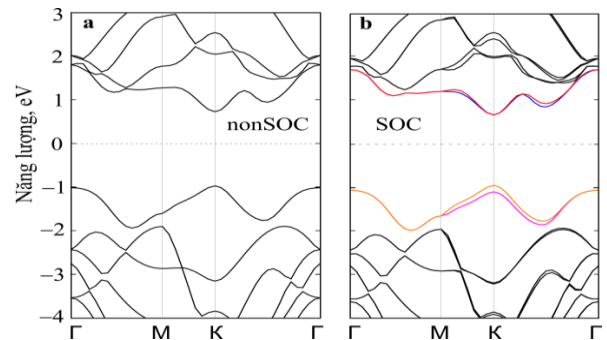
2. Mô hình và phương pháp tính toán

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát MoS_2 đơn lớp đặt trong điện trường vuông góc với mặt phẳng MoS_2 . Chúng tôi sử dụng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (density functional theory - DFT) bằng cách sử dụng gần đúng gradient tổng quát (generalized gradient approximation - GGA) đối với năng lượng trao đổi tương quan [19,20]. Các tính toán được thực hiện dựa trên mã nguồn Quantum Espresso [21]. Hàm sóng điện tử được mô tả bằng tập hợp các sóng phẳng với năng lượng ngưỡng bằng 30 Ry (xấp xỉ 400 eV). Để khảo sát chính xác các tương tác van der Waals (có thể tồn tại giữa các lớp Mo và S trong MoS_2 đơn lớp), chúng tôi đã sử dụng phương pháp DFT-D2 được đề xuất bởi Grimme [22]. Bên cạnh đó, một khoảng chân không bằng 20 Å theo phương vuông góc với bề mặt hai chiều của vật liệu đã được sử dụng để tránh các tương tác giữa các đơn lớp liền kề nhau trong quá trình tính toán. Chúng tôi đã sử dụng thành công phương pháp này để tính toán cho MoS_2 và một số hệ có cấu trúc tương tự [23,24]. Khi khảo sát ảnh hưởng của điện trường ngoài lên tính chất điện tử của vật liệu, điện trường ngoài có cường độ từ 0 đến 1,2 V/Å đã được áp đặt vuông góc với bề mặt hai chiều của vật liệu.

3. Kết quả và thảo luận

Để khảo sát ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (SOC) lên tính chất điện tử của đơn lớp MoS_2 , trước tiên chúng tôi tính toán cấu trúc vùng năng lượng của đơn lớp MoS_2 cho cả trường hợp có xét đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (SOC) và không xét đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (nonSOC). Các tính toán của chúng tôi cho thấy rằng, khi không tính đến

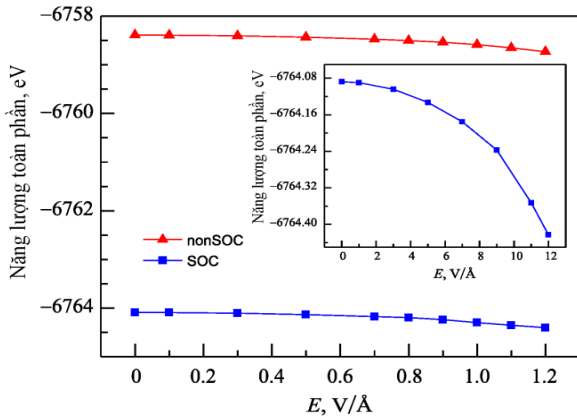
ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo, đơn lớp MoS_2 là bán dẫn có vùng cấm trực tiếp với độ rộng vùng cấm là 1,70 eV [10].



Hình 1. Cấu trúc vùng năng lượng điện tử của MoS_2 đơn lớp ở trạng thái cân bằng trong trường hợp không tính đến (a) và có tính đến (b) tương tác spin quỹ đạo

Hình 1 trình bày cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp MoS_2 cho cả hai trường hợp có và không có ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo. Với trường hợp không tính đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo [Hình 1(a)], chúng ta thấy rằng, cực đại của vùng hóa trị và cực tiểu của vùng dẫn nằm tại điểm K trong vùng Brillouin thứ nhất. Trong công trình trước đây [10], chúng tôi đã chỉ ra rằng, cực tiểu vùng dẫn được đóng góp chủ yếu từ các orbital $Mo-d$ trong khi cực đại vùng hóa trị thì được đóng góp chủ yếu từ các orbital $Mo-d$ và $S-p$. Các orbital $Mo-d$ và $S-p$ lai hóa lẫn nhau tại đỉnh của vùng hóa trị. Khi xét đến SOC, các tính toán của chúng tôi đã chỉ ra rằng, đơn lớp MoS_2 vẫn là bán dẫn với vùng cấm trực tiếp với độ rộng bằng 1,62 eV [Hình 1(b)]. Trong trường hợp này, cực đại vùng hóa trị và cực tiểu vùng dẫn vẫn nằm tại điểm K của vùng Brillouin. Khi tính đến ảnh hưởng của SOC, bên cạnh việc vùng cấm của đơn lớp MoS_2 bị thu hẹp (1,62 eV so với 1,70 eV trong trường hợp không tính đến SOC), từ Hình 1(b) chúng ta thấy một điều thú vị nữa đó là sự tách các vùng con ở cả vùng dẫn và vùng hóa trị lân cận mức Fermi. Chính sự tách các vùng con này, đặc biệt là ở vùng hóa trị, đã dẫn đến sự thu hẹp năng lượng vùng cấm của đơn lớp MoS_2 trong trường hợp này so với trường hợp không tính đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo. Tuy nhiên, ở trạng thái cân bằng, ngoài sự thay đổi độ rộng vùng cấm, liên kết spin quỹ đạo không làm thay đổi vị trí của cực tiểu vùng dẫn (conduction band minimum - CBM) và cực đại vùng hóa trị (valence band

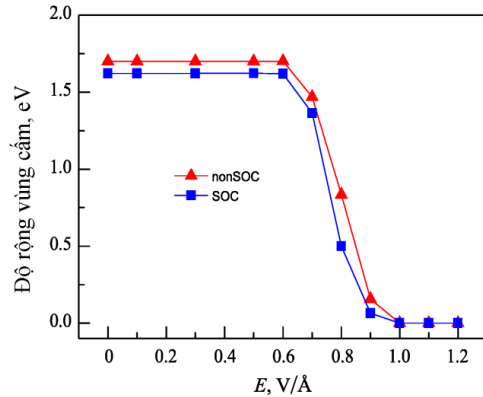
maximum - VBM). Trong cả hai trường hợp, CBV và VBM đều nằm tại điểm K trong vùng Brillouin và đơn lớp MoS₂ vẫn là bán dẫn có vùng cấm trực tiếp. Sự tách các vùng con trong cấu trúc vùng năng lượng điện tử của đơn lớp MoS₂ trong trường hợp có tính đến liên kết spin quỹ đạo là do bất đối xứng trong cấu trúc của vật liệu này (hay thường được gọi là hiệu ứng Rashba [25,26]). Khi có tương tác spin quỹ đạo, hướng di chuyển của các hạt mang điện trong vật liệu bị ảnh hưởng dẫn tới sự tách vạch phổ năng lượng ở các dải biên.



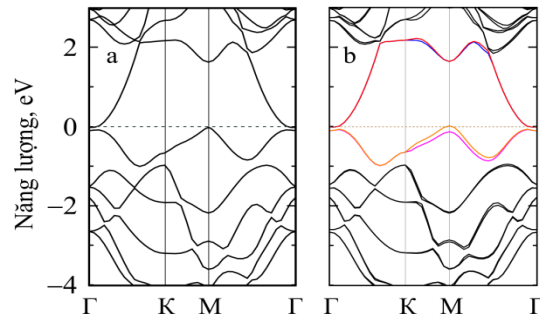
Hình 2. Ảnh hưởng của điện trường lên năng lượng toàn phần của MoS₂ đơn lớp. Hình nhỏ là sự phụ thuộc của năng lượng toàn phần MoS₂ đơn lớp vào điện trường ngoài trong trường hợp có tính đến hiệu ứng liên kết spin quỹ đạo

Trong Hình 2, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của điện trường ngoài lên năng lượng toàn phần của đơn lớp MoS₂. Chúng ta thấy rằng, sự chênh lệch năng lượng toàn phần của hệ ở trạng thái cân bằng giữa hai trường hợp có tính đến ảnh hưởng của SOC và không tính đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (nonSOC) là khoảng 4 eV. Trong cả hai trường hợp, sự phụ thuộc của năng lượng toàn phần vào điện trường ngoài có thể mô tả như một nhánh của hyperbola. Tuy nhiên, từ Hình 2, chúng ta thấy rằng ảnh hưởng của điện trường ngoài vuông góc lên độ lớn của năng lượng toàn phần trong cả hai trường hợp SOC và nonSOC gần như là không đáng kể. Hình nhỏ trong Hình 2 cho thấy rằng, khi không xét đến liên kết spin quỹ đạo, năng lượng toàn phần của đơn lớp MoS₂ khi điện trường ngoài bằng không và bằng 1,2 V/Å lần lượt là -6764,09 eV và -6764,42 eV. Rõ ràng, điện trường ngoài không làm thay đổi lớn năng lượng toàn phần của hệ.

Ảnh hưởng của điện trường ngoài lên độ rộng vùng cấm của đơn lớp MoS₂ được trình bày ở Hình 3. Các tính toán của chúng tôi đã cho thấy rằng, đơn lớp MoS₂ trở thành kim loại khi điện trường ngoài có giá trị lớn hơn 1,0 V/Å. Trong cả hai trường hợp SOC và nonSOC, giá trị ngưỡng này của điện trường ngoài cho sự chuyển pha bán dẫn - kim loại đều là 1,0 V/Å (xem Hình 3). Từ Hình 3 chúng ta cũng thấy rằng, trong khi độ rộng vùng cấm của đơn lớp MoS₂ hầu như không thay đổi trong khoảng điện trường từ 0 đến 0,6 V/Å thì nó lại giảm một cách khá đột ngột khi điện trường ngoài lớn hơn 0,6 V/Å và giảm đến 0 khi điện trường ngoài bằng 1,0 V/Å như đã đề cập ở trên. Sự giảm vùng cấm của vật liệu một cách đột ngột do điện trường ngoài như vậy có thể đem lại nhiều hướng ứng dụng vật liệu này vào trong các thiết bị điện tử nano, chẳng hạn như nano sensor.



Hình 3. Sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm của MoS₂ đơn lớp vào điện trường ngoài



Hình 4. Cấu trúc vùng năng lượng điện tử của MoS₂ đơn lớp khi $E = 1,0 \text{ V/Å}$ trong trường hợp không tính đến ảnh hưởng đến liên kết spin quỹ đạo (a) và có tính đến ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo (b)

Cấu trúc vùng năng lượng điện tử của MoS₂ đơn lớp khi điện trường ngoài có giá trị 1,0 V/Å được biểu diễn ở Hình 4. Trong cả hai trường hợp SOC và nonSOC, giá trị

ngưỡng của điện trường cho sự chuyển pha bán dẫn - kim loại đều là 1,0 V/Å (xem thêm Hình 3). Điểm thú vị khi xét đến liên kết spin quỹ đạo trong hệ đơn lớp MoS₂ là sự tách vùng con ở lân cận mức Fermi trong cấu trúc vùng năng lượng điện tử như đã đề cập ở trên. Sự tách vùng này dẫn đến sự thay đổi độ rộng vùng cấm cũng như thay đổi vị trí của cực tiểu vùng dẫn CBM và cực đại vùng hóa trị VBM của đơn lớp MoS₂.

4. Kết luận

Bằng lý thuyết nhiễu loạn hàm mật độ, chúng tôi đã nghiên cứu ảnh hưởng của liên kết spin quỹ đạo lên tính chất điện tử của MoS₂ đơn lớp khi có mặt của điện trường ngoài. Các tính toán bằng lý thuyết nhiễu loạn hàm mật độ đã chỉ ra rằng, hiệu ứng liên kết spin quỹ đạo chẳng những làm thay đổi độ rộng vùng cấm của MoS₂ đơn lớp mà còn làm xuất hiện sự tách các vùng con năng lượng ở lân cận mức Fermi. Sự chuyển pha bán dẫn-kim loại đã được tìm thấy trong MoS₂ đơn lớp và giá trị ngưỡng của điện trường ngoài cho sự chuyển pha này cũng đã được xác định.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường ĐHSP, ĐH Đà Nẵng trong đề tài trọng điểm mã số T2018-TĐ-03-01.

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). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- [2] E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks (2014). A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9), 426-432.
- [3] F. Schwierz (2010). Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5, 487-496.
- [4] T.C. Berkelbach, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman (2013). Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 88, 045318-045323.
- [5] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz (2010). Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105, 136805 (4 pages).
- [6] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451-10453.
- [7] R. Ganatra, Q. Zhang (2014). Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 8, 4074-4099.
- [8] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I.V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grieveson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi (2011). Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017), 568-571.
- [9] D. Kim, D. Sun, W. Lu, Z. Cheng, Y. Zhu, D. Le, T.S. Rahman, L. Bartels (2011). Toward the growth of an aligned single-layer MoS₂ film. *Langmuir*, 27(18), 11650-11653.
- [10] C.V. Nguyen, N.N. Hieu (2016). Effect of biaxial strain and external electric field on electronic properties of MoS₂ monolayer: A first-principle study. *Chemical Physics*, 468, 9-14.
- [11] C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk, S. Ciraci (2011). A comparative study of lattice dynamics of three- and two-dimensional MoS₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 16354-16361.
- [12] S. Lebègue, O. Eriksson (2009). Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. *Physical Review B*, 79, 115409-115414.
- [13] P. Johari, V.B. Shenoy (2011). Tunable dielectric properties of transition metal dichalcogenides. *ACS Nano*, 5, 5903-5908.
- [14] P. Johari, V.B. Shenoy (2012). Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains. *ACS Nano*, 6, 5449-5456.
- [15] U.K. Sen, P. Johari, S. Basu, C. Nayak, S. Mitra (2014). An experimental and computational study to understand the lithium storage mechanism in molybdenum disulfide. *Nanoscale*, 6, 10243-10254.
- [16] H. Guo, T. Yang, P. Tao, Y. Wang, Z. Zhang (2013). High pressure effect on structure, electronic structure, and thermoelectric properties of MoS₂. *Journal of Applied Physics*, 113(1), 013709-013714.
- [17] X. Fan, C.H. Chang, W.T. Zheng, J.-L. Kuo, D.J. Singh (2015). The electronic properties of single-layer and multilayer MoS₂ under high pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 10189-10196.
- [18] O. Kohulák, R. Martoňák (2017). New high-

- pressure phases of MoSe₂ and MoTe₂. *Physical Review B*, 95, 054105-054112.
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof (1997). Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78, 1396-1396.
- [21] G. Paolo, B. Stefano, B. Nicola, C. Matteo, C. Roberto, C. Carlo, C. Davide, L.C. Guido, C. Matteo, D. Ismaila, C. Andrea Dal, G. Stefano de, F. Stefano, F. Guido, G. Ralph, G. Uwe, G. Christos, K. Anton, L. Michele, M.-S. Layla, M. Nicola, M. Francesco, M. Riccardo, P. Stefano, P. Alfredo, P. Lorenzo, S. Carlo, S. Sandro, S. Gabriele, P.S. Ari, S. Alexander, U. Paolo, M.W. Renata (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 395502 (19 pages).
- [22] S. Grimme (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- [23] N.N. Hieu, H.V. Phuc, V. V Ilyasov, N.D Chien, N.A Poklonski, N.V. Hieu, C.V. Nguyen (2017). First-principles study of the structural and electronic properties of graphene/MoS₂ interfaces. *Journal Applied Physics*, 122, 104301 (7 pages).
- [24] H. V. Phuc, N. N. Hieu, B. D. Hoi, N. V. Hieu, T. V. Thu, N. M. Hung, V. V. Ilyasov, N. A. Poklonski, C. V. Nguyen (2018). Tuning the electronic properties, effective mass and carrier mobility of MoS₂ monolayer by strain engineering: First-principle calculations. *Journal of Electronic Materials*, 47(1), 730-736.
- [25] Y. A. Bychkov and É. I. Rashba (1984). Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP Letters* 39, 78-81.
- [26] A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine (2015). New perspectives for Rashba spin-orbit coupling. *Nature Materials*, 14, 871-882.

EFFECT OF SPIN-ORBIT COUPLING ON ELECTRONIC PROPERTIES OF MONOLAYER MoS₂

Abstract: In the present paper (article), we examine the effect of spin-orbit coupling on electronic properties of monolayer MoS₂ under an external electric field using density functional theory. Our calculations show that there is a splitting of subbands near the Fermi level in the electronic band structure of the monolayer MoS₂ when the spin-orbit coupling effect is included. Besides, the semiconductor-metal phase transition has been found in the monolayer MoS₂ at the external electric field of 1.0 V/Å.

Key words: Monolayer MoS₂; electronic properties; density functional theory.