

# NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ CỦA CẤU TRÚC DỊ THỂ GRAPHENE- $\text{Al}_2\text{O}_3$

NGUYỄN VĂN CHƯƠNG

*Bộ môn Vật liệu và Công nghệ vật liệu, Học viện Kỹ thuật Quân sự*

BÙI ĐÌNH HỢI

*Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Huế*

**Tóm tắt:** Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu cấu trúc hình học và tính chất điện tử của cấu trúc dị thể giữa graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  với hai kiểu xếp lớp khác nhau sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ kết hợp mô hình tương tác yếu van-der-Waals (vdW). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, tương tác giữa graphene và lớp đế  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được đặc trưng bởi tương tác yếu vdW với khoảng cách giữa hai lớp là 3,45 Å và 3,32 Å tương ứng với các kiểu xếp lớp khác nhau. Đồng thời, dưới ảnh hưởng của lớp đế  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trong giản đồ vùng năng lượng của cấu trúc dị thể xuất hiện vùng cấm của graphene với độ rộng khoảng 50 meV. Sự xuất hiện vùng cấm của graphene mở ra rất nhiều ứng dụng cho graphene, đặc biệt trong các linh kiện điện tử và quang điện tử nano.

**Từ khóa:** graphene,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tính chất điện tử

## 1 GIỚI THIỆU

Với cấu trúc hai chiều đơn lớp nguyên tử cacbon, độ linh động điện tử cao cỡ  $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , graphene được kỳ vọng thay thế Si trong các linh kiện điện tử và quang điện tử tương lai như transistor hiệu ứng trường (FET) [1]. Tuy nhiên, một vấn đề lớn khi sử dụng graphene trong các ứng dụng của linh kiện điện tử đó là graphene có khe năng lượng (vùng cấm) bằng không (gap-less). Đã có nhiều nghiên cứu khác nhau nhằm mục đích thay đổi cấu trúc phổ năng lượng của graphene, tức là tạo ra một khe năng lượng cho graphene. Có hai phương pháp cơ bản để mở rộng khe năng lượng cho graphene. Phương pháp thứ nhất là dựa trên hiệu ứng giam giữ lượng tử, bằng cách tạo ra dải nano graphene một chiều (one-dimensional graphene nanoribbon) nhằm thay đổi giá trị các mặt năng lượng tại các điểm K và K' [2, 3]. Dựa trên hiệu ứng giam giữ lượng tử, các nhà thực nghiệm và lý thuyết đã nghiên cứu tạo ra các dải nano graphene một chiều với bề rộng khoảng 10 nm, độ rộng vùng cấm của dải nano graphene được mở ra khi đó khoảng 200 meV. Tuy nhiên,

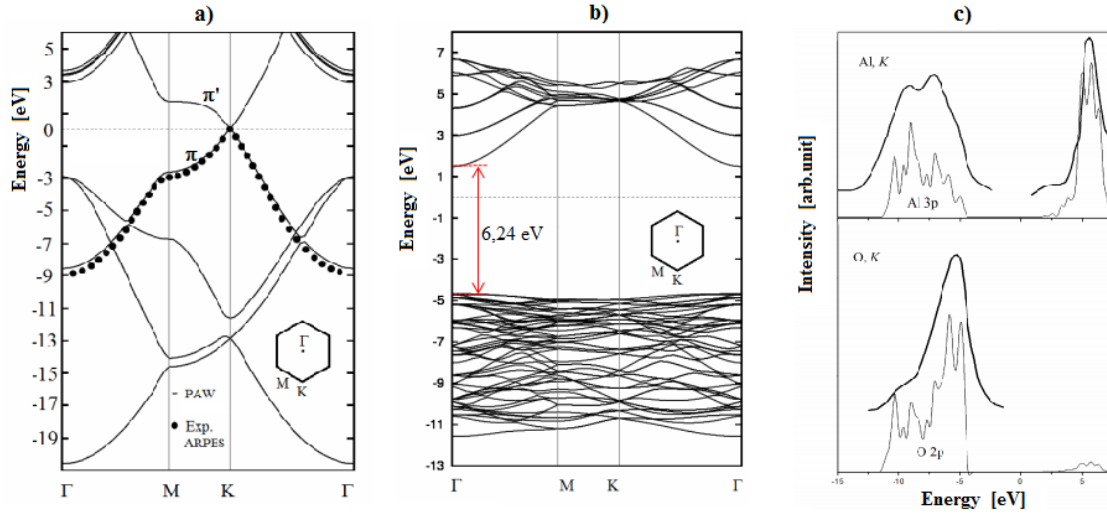
khảo sát cho thấy độ linh động điện tử trong dải nano graphene giảm đi đáng kể, chỉ còn khoảng vài nghìn  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , chỉ tương đương độ linh động điện tử trong Si ( $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Một phương pháp khác có khả năng thay đổi độ rộng vùng cấm của graphene đó là phá vỡ tính đối xứng của mạng tinh thể lục giác graphene, bằng cách cho graphene tương tác với một số lớp đế bán dẫn hoặc điện môi [4, 5].

Sự tương tác giữa graphene và các lớp nền bán dẫn khác nhau đã được quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây, chẳng hạn như sự tương tác giữa graphene-SiC [6], graphene-hBN (hexagonal boron nitride) [7], graphene-MoS<sub>2</sub> [8]. Các nghiên cứu cho thấy sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học tới sự tương tác của graphene với bề mặt các lớp đế khác nhau, đặc biệt là để bán dẫn, một thành phần không thể thiếu đối với các ứng dụng linh kiện transistor trường, đồng thời mở ra một loạt các ứng dụng của graphene trong việc chế tạo các linh kiện điện tử kiểu mới có khả năng thay thế cho các linh kiện truyền thống dựa trên Si. Tuy nhiên, cho đến nay vẫn còn nhiều vấn đề còn chưa được sáng tỏ, cần đầu tư nghiên cứu về bản chất và cơ chế của sự tiếp xúc giữa graphene với các lớp đế bán dẫn. Vì vậy, trong công trình này, chúng tôi tập trung khảo sát cấu trúc hình học, sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của graphene khi tương tác với bề mặt lớp nền bán dẫn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory – DFT). Ngoài ra, chúng tôi còn tiến hành khảo sát và tính toán năng lượng liên kết, cũng như sự truyền điện tích giữa graphene và bề mặt lớp nền bán dẫn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> từ đó đề xuất các khả năng ứng dụng của vật liệu này trong lĩnh vực điện tử và quang điện tử.

## 2 MÔ HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cấu trúc và tính chất điện tử của graphene, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và cấu trúc dị thể (heterostructure) giữa chúng được tính toán bằng cách sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory – DFT). Các tính toán theo mô hình lý thuyết DFT đã được thực hiện dựa trên gói phần mềm tính toán Quantum Espresso. Trong đó, các hàm giả thể (Projector Augmented Wave-PAW) và các hàm năng lượng trao đổi tương quan Perdew–Burke–Ernzerhof đã được chúng tôi sử dụng trong các tính toán. Năng lượng ngưỡng của sóng phẳng dùng để tính toán là 410 eV. Để đảm bảo các tính toán có độ chính xác cao, trong nghiên cứu này năng lượng toàn phần được hội tụ về khoảng  $10^{-6}$  eV và lực nguyên tử hội tụ về khoảng 0,001 eV/Å. Điều này có nghĩa là, nếu giá trị sai khác của năng lượng toàn phần và lực nguyên tử giữa hai vòng lặp kế tiếp nhau lớn hơn các giá trị trên thì các tính toán sẽ tiếp tục được thực hiện ở các vòng lặp tiếp theo và ngược lại.

Lưu ý rằng, các phương pháp DFT truyền thống thông thường không mô tả được các tương tác yếu vdW. Do vậy, trong nghiên cứu các hệ có tồn tại tương tác yếu vdW như giữa graphene và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, chúng tôi sử dụng mô hình bán thực nghiệm DFT-D2 với sự nhúng thêm các tính toán tương tác yếu vdW trong hệ. Cách tiếp cận theo mô hình tính toán



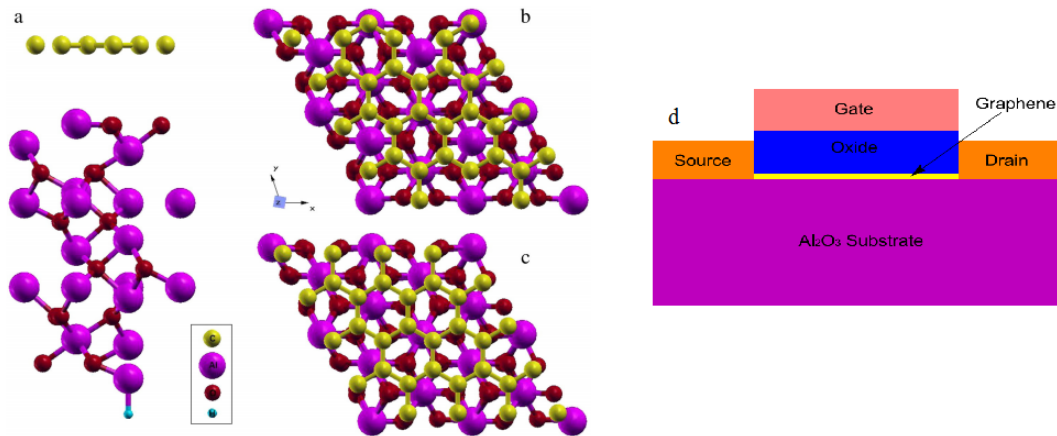
Hình 1: Kết quả tính toán cấu trúc vùng năng lượng của graphene (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) và mật độ trạng thái của Al và O trong  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c). Các chấm tròn trên hình a là kết quả thực nghiệm.

này đã được chúng tôi sử dụng thành công trong các mô hình nghiên cứu trước đây khi khảo sát tính chất điện tử của các dải graphene nano với các lớp nền  $h$ -BN [9],  $h$ -AlN [10], hay vật liệu hai chiều có cấu trúc tương tự graphene như  $\text{MoS}_2$  [11, 12]. Vì vậy, chúng tôi tin tưởng rằng, phương pháp và mô hình tính toán mà chúng tôi sử dụng có độ chính xác và tin cậy rất cao.

### 3 KẾT QUẢ TÍNH SỐ VÀ THẢO LUẬN

Để nghiên cứu cấu trúc điện tử của graphene dưới sự tác động của lớp nền bán dẫn  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trước hết chúng tôi nghiên cứu cấu trúc hình học và tính chất điện tử riêng rẽ của graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Kết quả tính toán DFT cho thấy, thông số mạng ô cơ sở của graphene là  $a = b = 2,461 \text{ \AA}$ , kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm trước đây [13]. Đồng thời, thông số mạng ô cơ sở của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lần lượt là  $a = 4,769 \text{ \AA}$  và  $c = 13,004 \text{ \AA}$ . Các giá trị này hoàn toàn tương ứng với giá trị của thực nghiệm  $a = 4,760 \text{ \AA}$  và  $c = 12,994 \text{ \AA}$  [14]. Hơn nữa, kết quả tính toán DFT của chúng tôi cũng cho thấy,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là bán dẫn vùng cấm thẳng, với độ rộng vùng cấm là 6,24 eV, giá trị này cũng xấp xỉ với giá trị thực nghiệm đo được [14]. Trong tính toán, chúng tôi tiến hành tối ưu hóa cấu trúc tinh thể của graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Hình 1(a) biểu thị kết quả tính toán cấu trúc điện tử vùng năng lượng của graphene. Dễ dàng thấy rằng, ở trạng thái cân bằng, độ rộng vùng cấm của graphene bằng không và

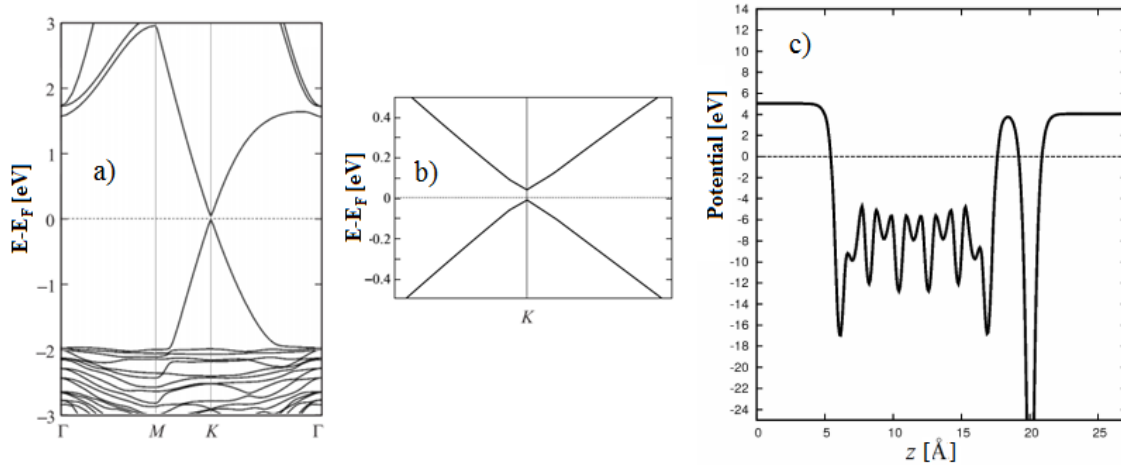


Hình 2: Mô hình cấu trúc hình học của graphene trên bề mặt lớp nền  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nhìn từ mặt bên (a) và nhìn từ trên xuống theo phương vuông góc với bề mặt lớp graphene với hai kiểu xếp lớp khác nhau A (b) và B (c), mô hình linh kiện graphene FETs (d).

được đặc trưng bởi các dải năng lượng  $\pi$  và  $\pi'$  tại lân cận điểm Dirac. Hình 1(b,c) biểu thị cấu trúc vùng năng lượng của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và mật độ trạng thái của các nguyên tử Al và O trong cấu trúc của  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nhìn vào cấu trúc vùng năng lượng của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ta thấy,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thể hiện tính bán dẫn thuần với độ rộng vùng cấm 6,24 eV. Trong đó, cả đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị đều nằm tại điểm  $\Gamma(0, 0, 0)$ , điều đó có nghĩa là  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là bán dẫn vùng cấm thẳng. Dải năng lượng lớn nhất của vùng hóa trị được đặc trưng bởi sự đóng góp của các orbital  $2p$  trong nguyên tử O. Còn dải năng lượng nhỏ nhất của vùng hóa trị là sự đóng góp của các orbital  $s$ - và  $p$ - chưa bão hòa của nguyên tử Al.

Để nghiên cứu tính chất điện tử của cấu trúc dị thể giữa graphene và bề mặt lớp đế  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chúng tôi tiến hành mô phỏng cấu trúc hình học của graphene khi tương tác với  $\text{Al}_2\text{O}_3$  theo hai kiểu xếp lớp khác nhau: i) khi một nguyên tử C trong graphene nằm thẳng trên nguyên tử Al, và một nguyên tử Al khác nằm ở trung tâm một mạng lục giác của graphene (hình 2(b)), được gọi là kiểu A; ii) khi mạng lục giác graphene nằm trên và ở trung tâm của một mạng lục giác của Al-O (hình 2(c)), gọi là kiểu B. Tiến hành tối ưu hóa cấu trúc xếp lớp này, chúng tôi thu được khoảng cách giữa graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong hai kiểu xếp lớp A và B tương ứng là 3,45 Å và 3,23 Å. Các khoảng cách này chứng tỏ rằng liên kết giữa graphene với lớp nền  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được đặc trưng bởi liên kết yếu vdW.

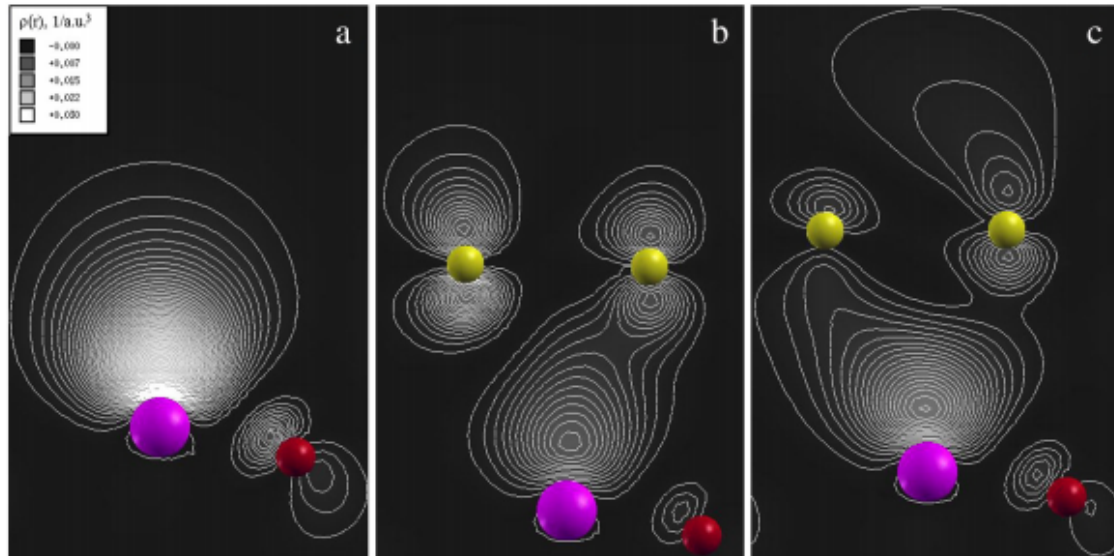
Hình 3 mô tả cấu trúc vùng năng lượng của cấu trúc dị thể giữa graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ứng với hai kiểu xếp lớp A và B. Cấu trúc vùng năng lượng của hệ chính là sự cộng gộp các vùng năng lượng điện tử riêng rẽ của graphene (hình 3(a)) và của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hình 3(b)). Tuy nhiên, điểm khác biệt ở đây chính là cấu trúc vùng năng lượng của hệ graphene- $\text{Al}_2\text{O}_3$  được đặc trưng bởi sự xuất hiện một vùng cấm nhỏ, khoảng 55 meV đối với kiểu xếp lớp A



Hình 3: Kết quả tính toán cấu trúc vùng năng lượng của cấu trúc dị thể graphene/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), tại lân cận điểm Dirac để cho thấy sự xuất hiện vùng cấm của graphene (b) và sự phân bố thế năng tương tác giữa graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c).

và 53 meV đối với kiểu xếp lớp B. Như vậy, dưới ảnh hưởng của lớp nền  $\text{Al}_2\text{O}_3$  xuất hiện vùng cấm của graphene. Vùng cấm này của graphene mở ra nhiều ứng dụng của nó trong các linh kiện điện tử và quang điện tử, chẳng hạn như FET. Ngoài ra, sự xuất hiện vùng cấm này cũng xảy ra đối với tương tác của graphene với một số lớp đế bán dẫn khác như SiC,  $\text{SiO}_2$ ,  $h\text{-BN}$ .

Để giải thích nguyên nhân của sự xuất hiện vùng cấm trong tương tác giữa graphene và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , trên Hình 4 chúng tôi mô tả sự truyền điện tích tương tác giữa nguyên tử C trong graphene và các nguyên tử Al, O trong lớp đế  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Trên Hình 4(a) thể hiện sự tập trung điện tích xung quanh nguyên tử Al và O, khi không có tương tác với lớp graphene, được đặc trưng bởi các cuộc vân tròn bao xung quanh nguyên tử Al và O. Hình 4(b,c) thể hiện sự tập trung điện tích của C, Al, và O trong dị cấu trúc graphene/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ở cả hai kiểu xếp lớp A và B. Thấy rằng, khi có tương tác với lớp graphene, các dải năng lượng của Al bị kéo dài, trong khi các dải năng lượng của O thì lại thay đổi không đáng kể. Điều đó cũng cho thấy, tương tác của nguyên tử Al làm cho các dải orbitals của nguyên tử C trong graphene biến dạng, tức là làm phá vỡ tính đối xứng của các dải orbitals trong graphene. Đây cũng là nguyên nhân chính dẫn tới sự xuất hiện vùng cấm của graphene khi tương tác với lớp nền  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sự giải thích này cũng tương tự như trong trường hợp xuất hiện vùng cấm của graphene khi tương tác với lớp đế  $h\text{-BN}$  [15].



Hình 4: Mật độ điện tích của  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (hình a), graphene/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  với kiểu xếp lớp A (hình b) và B (hình c). Các màu tím, đỏ và vàng lần lượt biểu thị các nguyên tử Al, O và C.

#### 4 KẾT LUẬN

Trong công trình này, chúng tôi đã nghiên cứu tính chất điện tử của cấu trúc dị thể graphene- $\text{Al}_2\text{O}_3$  sử dụng mô hình tính toán trên nền tảng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Kết quả tính toán chỉ ra rằng graphene khi tương tác với lớp nền bán dẫn  $\text{Al}_2\text{O}_3$  làm xuất hiện một vùng cấm điện tử cỡ khoảng 50 meV, mở ra tiềm năng rất lớn của graphene trong các ứng dụng điện tử và quang điện tử, ở đó graphene được đặt trên lớp đế bán dẫn - là một thành phần không thể thiếu. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi là cơ sở để đề xuất các mô hình linh kiện ứng dụng điện tử và quang điện tử cho các nhà thực nghiệm.

#### 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 103.01-2016.07.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Balandin A.A. (2011), Nature Nanotechnology **10**, 569.
- [2] Han M.Y., Ozyilmaz B., Zhang Y., Kim P. (2007), Physical Review Letters **98**, 206805.
- [3] Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. (2008), Science **319**, 1229.
- [4] Varchon F., Feng R., Hass J., Li X., Nguyen B.N., Naud C. (2007), Physical Review

- Letters **99**, 126805.
- [5] Giovannetti G., Khomyakov P.A., Brocks G., Kelly P.J., Brink J.V. (2007), Physical Review B **76**, 073103.
- [6] Mattausch A., Pankratov O. (2007), Physical Review Letters **99**, 076802.
- [7] Huang B., Xu Q., Wei S.H. (2011), Physical Review B **84**, 155406.
- [8] Hu W., Wang T., Zhang R., Yang J. (2016), Journal of Materials Chemistry C. **4**, 1776.
- [9] Ilyasov V.V., Meshi B.C., Chuong V.N., Ershov I.V., Chien D.N. (2014), Journal of Applied Physic **115**, 053708.
- [10] Ilyasov V.V., Chuong V.N., Ershov I.V., Hieu N.N. (2015), RSC Advances **5**, 49308.
- [11] Chuong V.N., Hieu N.N., Duong T.N. (2015), Nanoscale Research Letters **10**, 1.
- [12] Chuong V.N., Hieu N.N., Ilyasov V.V. (2016), Journal of Electronic Materials **45**, 4038.
- [13] Neto A.C., Guinea F., Peres N.m., Novoselov K.S., Geim A.K. (2009), Reviews of Modern Physics **81**, 109.
- [14] Finger L.W., Hazen R.M. (1978), Journal of Applied Physics **49**, 5823.
- [15] Zhou S.Y., Gweon G.H., Fedorov A.V., First P.N., Heer W.A., Lee D.H., Guinea F., Neto A.H., Lanzara A. (2007), Nature Materials **6**, 770.

**Title:** ELECTRONIC PROPERTIES OF THE GRAPHENE- $\text{Al}_2\text{O}_3$  HETEROSTRUCTURE

**Abstract:** In this work, we investigate the structural and electronic properties of graphene- $\text{Al}_2\text{O}_3$  heterostructures with different stacking configurations using density functional theory with dispersion van-der-Waals corrected. Our results shown that the graphene- $\text{Al}_2\text{O}_3$  interaction is characterized by weak van-der-Waals bonding, and the interlayer distance between graphene and substrate is 3.45 Å và 3.32 Å depending on the stacking configurations. In energy diagram of the heterostructure there appears band gap of 50 meV in the graphene- $\text{Al}_2\text{O}_3$  heterostructure in the both stacking configuration. The appearance of the energy gap in the structure has opened up new possibilities for using this interface as an element of graphene field-effect transistors.

**Keywords:** Graphene,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , electronic properties.