

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG MỞ RỘNG VÙNG CẤM GRAPHENE ĐƠN LỚP THÔNG QUA EPOXY HÓA GRAPHENE BẰNG TÍNH TOÁN MÔ PHỎNG

Đình Nguyễn Trọng Nghĩa*, Ngô Thị Hồng Tâm

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: *nghiadnt@hufi.edu.vn*

Ngày nhận bài: 29/11/2019; Ngày chấp nhận đăng: 12/3/2020

TÓM TẮT

Bài báo này khảo sát khả năng mở rộng vùng cấm graphene đơn lớp thông qua quá trình epoxy hóa graphene. Phương pháp nghiên cứu được sử dụng là tính toán mô phỏng bằng lý thuyết DFT sử dụng gói phần mềm DMol3. Qua đó, khi được epoxy hóa, graphene đơn lớp có thể mở rộng vùng cấm và có tính chất của chất bán dẫn trực tiếp. Tỷ lệ epoxy tối ưu để mở rộng vùng cấm là khoảng 18-19%. Đây là nghiên cứu mang tính định hướng cho các nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo.

Từ khóa: Graphene đơn lớp, DFT, DMol3, mở rộng vùng cấm, epoxy hóa.

1. GIỚI THIỆU

Graphene được nhà khoa học Anh Andre Geim phát hiện năm 2004 và nó cũng giúp ông giành giải Nobel Vật lý 2010, hiện tại nó đang là vật liệu được kì vọng sẽ làm thay đổi hoàn toàn diện mạo của các thiết bị điện tử và công nghệ của thế giới với đặc tính dẫn điện tốt, có được diện tích bề mặt lớn, điện trở thấp. Các nghiên cứu hiện tại về graphene được đánh giá bởi một số lượng lớn các bài báo trong lĩnh vực điện tử [1], quang điện tử [2], ứng dụng năng lượng [3] cũng như lộ trình đạt được của nó. Mỗi quan hệ tuyến tính của năng lượng với động lượng trong không gian gần điểm K là tính chất đặc biệt và quan trọng nhất của graphene [1, 4]. Mỗi quan hệ tuyến tính này làm cho điện tử không có khối lượng, điều này làm cho graphene trở thành một vật liệu tiêu chuẩn tốt để kiểm tra lý thuyết lượng tử cho các hạt Fermi không khối lượng [1]. Tính linh động cao của graphene cũng có nguồn gốc từ điện tử có khối lượng nhẹ. Ngoài ra, graphene được biết đến như là vật liệu mỏng nhất. Tính chất đặc biệt này mở ra con đường mới ứng dụng graphene trong việc thay đổi kích thước của transistor, điện tử học mềm dẻo (flexible-stretchable electronics), quang điện tử như các linh kiện plasmonics [5].

Mặc dù có nhiều tiến bộ trong nghiên cứu graphene, nhưng thực tế vẫn còn tồn tại nhiều thách thức. Đối với việc ứng dụng tần số sóng vô tuyến có công suất cao, graphene cần độ rộng vùng cấm nhỏ để đạt dòng điện bão hòa. Trong khi graphene đơn lớp lại không có độ rộng vùng cấm. Chính vì vậy, có rất nhiều nhà khoa học nỗ lực giải quyết bài toán mở rộng vùng cấm của graphene. Graphene lớp đôi dưới điện trường hoặc pha tạp hai bên có thể giải quyết vấn đề này [6]. Tuy nhiên, việc tổng hợp lớp graphene kép AB bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa chất (CVD) vẫn còn là một thách thức lớn cho các nhà khoa học vật liệu [7, 8]. Naeem Ullah và cộng sự cũng đã thực hiện tính toán DFT cho vật liệu ghép giữa graphene đơn lớp và lớp boron nitride (BN) [11]. Kết quả tính toán cho thấy có sự mở rộng vùng cấm của loại vật liệu này. Kết quả cũng tương tự cho hệ 3 lớp BN/G/BN. Shaobin Tang và cộng sự thực hiện tính toán cho graphene 2 lớp kết hợp với 1 lớp graphene oxide và cho thấy, với một số cấu hình graphene oxide nhất định, độ rộng vùng cấm của hệ có thể được mở rộng [12].

Guan Z. và cộng sự lại một lần nữa cho thấy triển vọng của các hệ phức. Nhóm tác giả đã cho thấy khả năng mở rộng vùng cấm của hệ graphene kết hợp với lớp PtSe₂ [13]. Gần đây nhất Sahalianov I.Y. và cộng sự đã cho thấy có thể điều chỉnh độ rộng vùng cấm graphene bằng những biến dạng kéo tạo ra trên graphene [14].

Hiện nay, với sự phát triển các kỹ thuật mới, việc gắn nhóm chức vào graphene đơn lớp là điều có thể thực hiện được [15]. Điều này làm phát sinh một câu hỏi: "Liệu có nhóm chức nào thích hợp cho việc mở rộng vùng cấm của graphene đơn lớp trong khi vẫn có sự thỏa hiệp giữa độ linh động và độ rộng vùng cấm?" Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu mới. Trong đó, thông qua tính toán mô phỏng, khả năng mở rộng vùng cấm graphene đơn lớp được khảo sát và xác định rằng độ rộng vùng cấm graphene có thể được mở rộng thông qua nhóm chức epoxy.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nghiên cứu được thực hiện tính toán mô phỏng bằng phương pháp DFT với sự trợ giúp của phần mềm Material Studio với module DMol3 [10]. DMol3 cho phép xây dựng mẫu cấu trúc điện tử và năng lượng của phân tử, chất rắn và năng lượng bề mặt. Phần mềm này sử dụng lý thuyết DFT. Chúng ta có thể nghiên cứu một khoảng rộng của hệ bao gồm: các phân tử vô cơ, các tinh thể phân tử, chất rắn cộng hoá trị, chất rắn kim loại và bề mặt vô hạn của vật liệu.

Trước hết, cấu trúc graphene đơn lớp được xây dựng. Sau đó, supercell được tính toán bằng cách tăng dần số lượng nguyên tử trong supercell để thu được sự hội tụ của năng lượng liên kết trung bình, đương nhiên có sự thỏa hiệp giữa sai số và thời gian tính toán. Số nguyên tử càng lớn, độ chính xác của tính toán càng cao. Tuy nhiên, khi ô supercell tăng lên 1 đơn vị, thời gian tính toán có thể tăng hơn gấp đôi. Do đó, bài toán chọn độ hội tụ và chấp nhận sự sai lệch kết quả khoảng 0,1% để có được thời gian tính toán hợp lý. Có được thông tin supercell, k-point là thông số tiếp theo được xác định bằng cách giữ nguyên supercell và tăng dần k-point cho đến khi đạt được trạng thái hội tụ. Với các thông số đầu vào được xác định, mô hình graphene sau đó được gắn thêm các nhóm chức epoxy và tăng dần số lượng để xác định tỷ lệ gắn nhóm chức thích hợp trong việc mở rộng vùng cấm graphene.

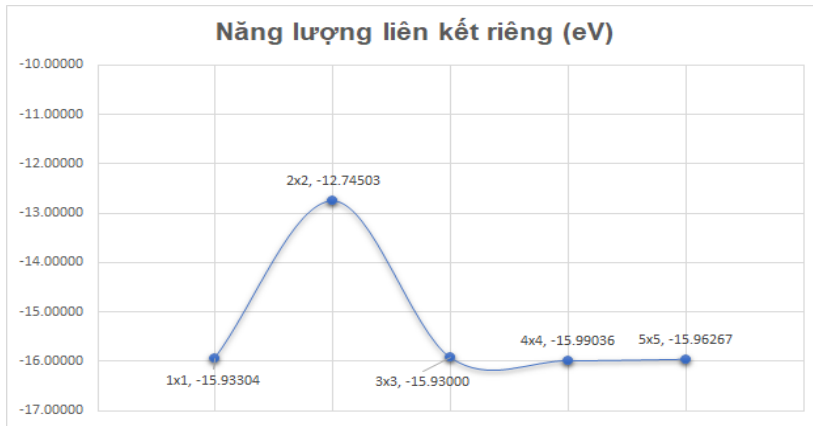
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định thông số của supercell

Thông số supercell được xác định bằng cách tính toán năng lượng liên kết riêng của các cấu trúc. Các cấu trúc 1×1, 2×2, 3×3, 4×4, 5×5 được tính toán bằng phương pháp DFT thông qua gói phần mềm DMol3. Kết quả tính toán và đồ thị biểu diễn kết quả ở Bảng 1 và Hình 1

Bảng 1. Bảng số liệu tính toán năng lượng liên kết riêng của các cấu trúc

Supercell	Số nguyên tử	Năng lượng liên kết (eV)	Năng lượng liên kết riêng (eV)
1×1	1	-15,93304	-15,93304
2×2	5	-63,72513	-12,74503
3×3	9	-143,36998	-15,93000
4×4	16	-255,84582	-15,99036
5×5	25	-399,06675	-15,96267



Hình 1. Biểu đồ xác định năng lượng liên kết của graphene với các supercell khác nhau

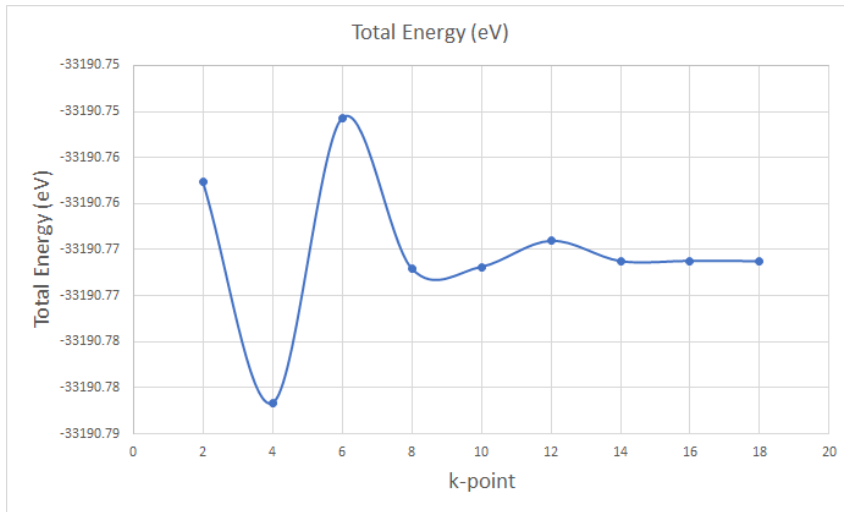
Biểu đồ cho thấy, tại supercell 4×4 có sự hội tụ xuất hiện, kết quả tính toán của supercell 5×5 không có sự sai lệch quá nhiều so với trong trường hợp 4×4. Như vậy, việc tính toán có thể sử dụng supercell 4×4 để tiếp tục thực hiện mà không làm xuất hiện quá nhiều sai số do ảnh hưởng của các phép toán gần đúng.

3.2. Xác định k-point

Với supercell 4×4 được xác định làm cơ sở tính toán, thông số tiếp theo cần xác định là thông số k-point. Thông số này được xác định bằng cách cố định thông số supercell là 4×4 và tăng dần k-point và thực hiện tính toán năng lượng tổng cho cấu trúc cho đến khi năng lượng đạt giá trị hội tụ. Khi đó, giá trị k-point tại điểm hội tụ là giá trị hợp lý để sử dụng cho các tính toán tiếp theo. Kết quả tính toán và biểu đồ tương ứng được thể hiện qua Bảng 2 và Hình 2

Bảng 2. Kết quả tính toán E-total ứng với các k-point khác nhau

k-point	Năng lượng tổng (Ha)	Năng lượng tổng (eV)
2	-1219,737402	-33190,75762
4	-1219,738286	-33190,78168
6	-1219,737148	-33190,75071
8	-1219,737748	-33190,76704
10	-1219,737742	-33190,76687
12	-1219,737638	-33190,76404
14	-1219,737719	-33190,76625
16	-1219,737718	-33190,76622
18	-1219,737719	-33190,76625



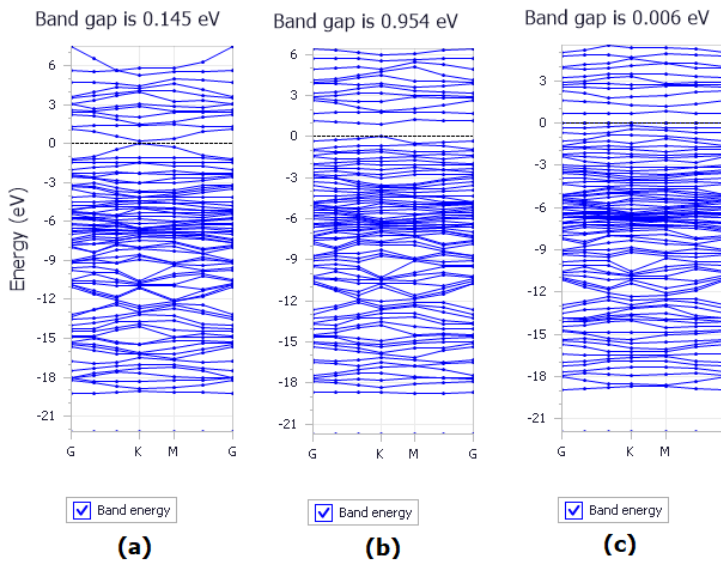
Hình 2. Biểu đồ thể hiện kết quả tính tổng năng lượng ứng với các k-point khác nhau

Đồ thị cho thấy k-point = 14 tạo được sự hội tụ, các kết quả tính toán với k-point lớn hơn không cho kết quả sai lệch quá nhiều. Do đó, k-point = 14 được chọn để tính toán tiếp theo.

3.3. Sự mở rộng vùng cấm của graphene đơn lớp thông qua nhóm chức epoxy

Với thông số đầu vào supercell 4x4 và k-point = 14, tính toán tiếp theo được thực hiện để khảo sát khả năng mở rộng vùng cấm của graphene thông qua nhóm chức epoxy.

Thực hiện tính toán cấu trúc graphene 4x4 với 1 nhóm chức epoxy thu được cấu trúc vùng năng lượng như Hình 3a.



Hình 3. Cấu trúc vùng năng lượng graphene 4x4 khi gắn thêm các nhóm chức epoxy.

(a) gắn 1 nhóm chức (b) gắn 3 nhóm chức (c) gắn 6 nhóm chức

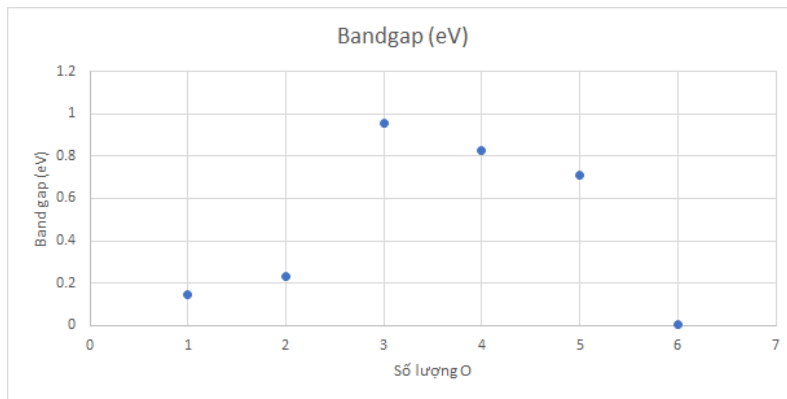
Hình 3a cho thấy, graphene sau khi gắn thêm nhóm chức đã mở rộng vùng cấm một ít với độ rộng 0,145 eV. Hình 3a cũng cho thấy vùng cấm trong trường hợp này được mở rộng tại vị trí K và tạo thành một chất bán dẫn có vùng cấm trực tiếp. Đây là một kết quả mang lại rất nhiều triển vọng cho giới khoa học.

3.4. Khảo sát sự mở rộng vùng cấm thông qua nhóm chức epoxy

Tiếp tục tính toán với nhiều hơn 1 nhóm chức để khảo sát sự phụ thuộc của độ rộng vùng cấm vào số lượng nhóm chức. Bảng 3 cho thấy kết quả tính toán và biểu đồ thể hiện trên Hình 4. Hình 3b, 3c cũng cho thấy cấu trúc vùng năng lượng khi gắn 3 và 6 nhóm chức. Khi gắn 3 nhóm chức vẫn thấy vùng cấm mở rộng ở vị trí K. Tuy nhiên, khi gắn 6 nhóm chức, vùng cấm có hiện tượng lệch đi và cấu trúc bắt đầu bị phá vỡ.

Bảng 3. Kết quả tính toán sự phụ thuộc độ rộng vùng cấm vào số nhóm chức epoxy

Số nhóm chức	Tỷ lệ	Bandgap (eV)
1	6,25%	0,145
2	12,50%	0,230
3	18,75%	0,954
4	25,00%	0,828
5	31,25%	0,712
6	37,50%	0,006



Hình 4. Biểu đồ thể hiện sự phụ thuộc độ rộng vùng cấm vào số nhóm chức epoxy

Bảng 3 và Hình 4 cho thấy, ban đầu khi tăng số nhóm chức epoxy thì độ rộng vùng cấm sẽ tăng tương ứng. Cụ thể, với 1 nhóm chức (tỷ lệ 6,25%) thì độ rộng vùng cấm là 0,145 eV. Với 2 nhóm chức (tỷ lệ 12,50%) cho độ rộng vùng cấm là 0,230 eV. Và khi đạt mức tỷ lệ 18,75% thì độ rộng vùng cấm tăng vọt đến 0,954 eV. Tuy nhiên, không phải cứ tăng số nhóm chức thì độ rộng vùng cấm tiếp tục tăng. Nếu bổ sung 4 nhóm chức (tỷ lệ 25%) thì độ rộng vùng cấm không tăng nữa mà có dấu hiệu giảm chỉ còn 0,828 eV. Đặc biệt khi đến 6 nhóm chức (tỷ lệ 37,5%) thì dường như graphene bị phá vỡ cấu trúc, độ rộng vùng cấm đột ngột trở nên thấp 0,006 eV.

Như vậy, thông qua tính toán mô phỏng đã xác định được tương đối tỷ lệ bổ sung nhóm chức epoxy vào mạng graphene để mở rộng được vùng cấm tối ưu nhất. Tỷ lệ tối ưu là 18,75%. Để tính toán chính xác hơn tỷ lệ này cần thực hiện tính toán cho các supercell cao hơn và sẽ được thực hiện trong các nghiên cứu tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày một nghiên cứu mới về khả năng mở rộng vùng cấm của graphene đơn lớp sử dụng nhóm chức epoxy. Nghiên cứu cho thấy một kết quả khá triển vọng. Trong

giới hạn tỷ lệ chấp nhận được của nhóm chức epoxy, graphene đơn lớp có thể mở rộng vùng cấm dẫn và vẫn giữ được tính chất của chất bán dẫn trực tiếp. Vùng cấm này suy giảm và thay đổi tính chất khi có quá nhiều nhóm chức epoxy. Nghiên cứu xem như góp một phần vào nghiên cứu ứng dụng graphene trong các vật liệu bán dẫn.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này do Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP. Hồ Chí Minh bảo trợ và cấp kinh phí theo Hợp đồng số 92/HĐ-DCT ngày 07/11/2018.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P. R., Schwab M. G., Kim K. - A roadmap for graphene, *Nature* **490** (2012) 192-200.
2. Bao Q. and Loh K.P. - Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices, *ACS Nano* **6** (5) (2012) 3677-3694.
3. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. - Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials* **22** (35) (2010) 3906-3924.
4. Young A.F. and Kim P. - Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions, *Nature Physics* **5** (2009) 222-226.
5. Han T.H., Lee Y., Choi M.R., Woo S.H., Bae S.H., Hong B.H., Ahn J.H. and Lee T.W. - Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nature Photonics* **6** (2) (2012) 105-110.
6. Zhang Y., Tang T.T., Girit C., Hao Z., Martin M.C., Zettl A., Crommie M.F., Shen Y.R., Wang F. - Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature* **459** (7248) (2009) 820-823.
7. Mattevi C., Kima H., Chhowalla M. - A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011) 3324-3334.
8. Schwierz F. - Graphene transistors, *Nature Nanotechnology* **5** (2010) 487-496.
9. Han M.Y., Ozyilmaz B., Zhang Y., Kim P. - Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, *Physical Review Letters* **98** (20) (2007) 1-4.
10. Delley B. - From molecules to solids with the DMol3 approach, *Journal of Chemical Physics* **113** (18) (2000) 7756.
11. Ullah N., Zhang R.Q., Murtaza G., Yar A., Mahmood A. - Stacking nature and band gap opening of graphene: Perspective for optoelectronic applications, *Solid State Communications* **246** (2016) 54-58.
12. Tang S., Wu W., Xie X., Li X. and Gu J. - Band gap opening of bilayer graphene by graphene oxide support doping, *RSC Advances* **7** (2017) 9862-9871.
13. Guan Z., Nic S., Hu S. - Band gap opening of graphene by forming a graphene/PtSe₂ van der Waals heterojunction, *RSC Advances* **7** (2017) 45393-45399.
14. Sahalianov I.Y., Radchenko T.M., Tatarenko V.A., Cuniberti G. and Prylutskyy Y.I. - Straintronics in graphene: Extra large electronic band gap induced by tensile and shear strains, *Journal of Applied Physics* **126** (5) (2019) 054302.
15. Ioniță M., Vlăsceanu G.M., Watzlawek A.A., Voicu S.I., Burns J.S., Iovu H. - Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials, *Composites Part B: Engineering* **121** (2017) 34-57.

ABSTRACT

**SIMULATION OF THE CAPABILITY TO EXPAND GRAPHENE BANDGAP OF
THE EPOXY FUNCTIONAL GROUP**

Dinh Nguyen Trong Nghia*, Ngo Thi Hong Tam
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: nghiadnt@hufi.edu.vn

This paper reports the possibility of expanding the band gap of monolayer graphene through the epoxy functional group. The research method is DFT simulation through DMol3 software package. Thereby, when there are epoxy groups, the band gap can expand and the monolayer graphene has the properties of a direct semiconductor. The optimal epoxy ratio to expand the band gap is about 18-19%. This research is a guide for further empirical studies.

Keywords: Monolayer graphene, DFT, DMol3, band-gap expansion, epoxy functional group.