



DOI:10.22144/ctujos.2024.257

## NGHIÊN CỨU MÔ PHỎNG TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN TỬ CỦA CÁC CHẤM LƯỢNG TỬ DỰA TRÊN VẬT LIỆU PDSE<sub>2</sub> ĐƠN LỚP DẠNG NGŨ GIÁC PHA TẠP ĐƠN VÀ ĐÔI NGUYÊN TỬ

Phạm Thị Bích Thảo, Hà Thu Hoàng, Thái Trường An, Nguyễn Công Đạt Vinh và Nguyễn Thành Tiên\*

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

\*Tác giả liên hệ (Corresponding author): nttien@ctu.edu.vn

### Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 14/09/2023

Sửa bài (Revised): 02/11/2023

Duyệt đăng (Accepted): 20/11/2023

**Title:** Simulation study of optoelectronic properties of quantum dots based on one-, two-atom-doped pentagonal single-layer PdSe<sub>2</sub> material

**Author(s):** Phạm Thị Bích Thảo, Hà Thu Hoàng, Thái Trường An, Nguyễn Công Đạt Vinh and Nguyễn Thành Tiên\*

**Affiliation(s):** Can Tho University

### TÓM TẮT

Nghiên cứu sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ, tính chất điện tử và phổ hấp thụ của các chấm lượng tử Palladium diselenide đơn lớp, dạng ngũ giác, pha tạp đơn và đôi nguyên tử được khảo sát. Kết quả cho thấy, QD-Ru1 và QD-Ru1O2 là hai cấu trúc ổn định nhất với đỉnh phổ hấp thụ nằm trong khoảng bước sóng 3.000 nm thuộc vùng hồng ngoại. Từ cấu trúc PdSe<sub>2</sub> ban đầu thực hiện pha tạp các nguyên tử Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Silver (Ag), Oxygen (O), Sulphur (S) tại vị trí tương ứng, độ rộng vùng cấm đều có xu hướng thu hẹp so với cấu trúc ban đầu ngoại trừ QD-Rh1 và QD-Rh1O2. Thêm vào đó, đỉnh phổ hấp thụ của các cấu trúc QD-Ru1, QD-Rh1 pha tạp đơn và các cấu trúc pha tạp đôi O và S chỉ xảy ra dịch chuyển theo phương Oz với bước sóng tương ứng từ khoảng 2.000 nm đến 3.000 nm thuộc vùng hồng ngoại. Điều này cho thấy việc pha tạp nguyên tử là một trong những phương pháp hữu ích để tìm ra những cấu trúc có tính chất mới nhằm phát triển những ứng dụng của chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> trong các thiết bị quang điện tử.

**Từ khóa:** Chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub>, lý thuyết phiếm hàm mật độ, phổ hấp thụ, tính chất điện tử

### ABSTRACT

In this study, employing density functional theory, the optoelectronic properties of quantum dots based on one-, two-atom-doped pentagonal single-layer PdSe<sub>2</sub> material are studied. The results reveal that QD-Ru1 and QD-Ru1O2 are the most stable structures, exhibiting absorption peaks in the infrared range with wavelengths around 3,000 nm. Introducing atomic impurities of Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Silver (Ag), Oxygen (O), and Sulphur (S) at respective positions leads to a narrowing of the bandgap width in most cases compared to the original structure, except for QD-Rh1 and QD-Rh1O2. Moreover, the absorption peak shifts resulting from the introduction of single and double impurities O and S predominantly occur along the Oz axis, with corresponding wavelengths falling within the range of approximately 2,000 nm to 3,000 nm in the infrared region. These findings highlight the utility of atomic impurity doping as a promising method to discover novel structures for the development of optoelectronic applications using Palladium diselenide quantum dots.

**Keywords:** Absorption spectrum, density functional theory, electronic properties, quantum dots PdSe<sub>2</sub>

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong nghiên cứu về ma trận điện môi thủy tinh, Ekimov et al. (1985) đã vô tình phát hiện ra các chấm lượng tử là các tinh thể nano từ các vật liệu bán dẫn (kim loại hoặc polyme). Các cấu trúc nano bán dẫn hay kim loại, đặc biệt là các chấm lượng tử bán dẫn hay kim loại đã được cộng đồng khoa học trong nước quan tâm nghiên cứu cả khía cạnh thí nghiệm, tính toán lý thuyết và phát triển ứng dụng (Thảo và ctv., 2022). Về mặt lý thuyết, một chấm lượng tử thông thường có kích thước khoảng 2 - 10 nanomet, các chấm lượng tử này bị giới hạn trong ba chiều không gian nên các electron và lỗ trống bị giam cầm, điều này dẫn tới sự thay đổi tính chất điện tử và quang học của vật liệu (Arakawa & Holmes, 2020). Cấu trúc 0D hay còn gọi là các chấm lượng tử ngày càng phổ biến do nhiều đặc tính vật lý hấp dẫn mới lạ (Moreau et al., 2001). Gần đây, các chấm lượng tử đã được quan tâm nghiên cứu nhiều trên thế giới vì những đặc tính ưu việt của nó trong việc phát triển các linh kiện điện tử hay quang điện tử thế hệ mới với kích thước bé, hoạt động tiêu tốn ít năng lượng, tốc độ chuyển mạch nhanh do độ linh động điện tử cao. Những hiệu ứng vận chuyển điện tử, lượng tử do hiệu ứng giam cầm lượng tử bởi cấu trúc (Tien et al., 2016; Cywiński et al., 2018). Việc điều khiển các tính chất điện tử và phổ hấp thụ của các băng nano PG gần đây đã được thực hiện bằng cách sử dụng nhiều kỹ thuật thiết kế vật liệu có sự hỗ trợ của máy tính, chẳng hạn như pha tạp nguyên tử (Tien et al., 2019), tối hóa biên (Tien et al., 2020) và hấp phụ vật lý và hóa học (Mi et al., 2020).

Trong nước, các công trình nghiên cứu về các cấu trúc nano bán dẫn hay kim loại, đặc biệt là các chấm lượng tử bán dẫn hay kim loại đã được quan tâm nghiên cứu cả khía cạnh thực nghiệm, tính toán lý thuyết và phát triển ứng dụng (Nghia et al., 2020). Penta-graphene (PG) là vật liệu mới được phát hiện gần đây, xây dựng trên cơ sở tinh thể T12-carbon. Vật liệu này được tiên đoán sẽ sở hữu nhiều đặc tính vật lý mới. Các nhà nghiên cứu xác nhận rằng PG không hoàn toàn phẳng và hình thành mạng các nguyên tử Carbon có dạng ngũ giác (Zhang et al., 2015). Gần đây nhất, PdSe<sub>2</sub> (Palladium diselenide) dạng ngũ giác với tính ổn định trong môi trường không khí tốt đã được tổng hợp thành công (Oyedele et al., 2017). Chúng có các tính chất điện tử độc đáo như độ rộng vùng cấm cỡ 1,3 eV phù hợp cho phát triển các linh kiện bán dẫn, độ linh động cao (~158 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), và hệ số Seebeck lớn (> 200 μV/K). Vật liệu PdSe<sub>2</sub> cũng hứa hẹn cho các ứng dụng spintronic, điện tử và quang điện tử (Zeng et al.,

2018; Tien et al., 2023). Vật liệu PdSe<sub>2</sub> khi tạp các nguyên tử Ru, Rh, Ag, O và S đã được thực hiện trong một số nghiên cứu lý thuyết. Cụ thể, đặc tính hấp phụ của SO<sub>2</sub> và SO<sub>3</sub> trên PdSe<sub>2</sub> 2D pha tạp nguyên tử Ru và Rh đã được nghiên cứu bằng cách phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) (Chettri et al., 2022). Kết quả tính toán sử dụng DFT cũng chỉ ra rằng PdSe<sub>2</sub> pha tạp Rh giúp tăng cường đáng kể hiệu suất hấp phụ H<sub>2</sub> (Zhao et al., 2022). Ngoài ra, Ag-PdSe<sub>2</sub> là vật liệu tiềm năng cho sự phát triển cảm biến khí CO (Zhao et al., 2022). Kết quả nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm đã cho thấy sự thay thế nguyên tử Se bởi nguyên tử oxygen trong cấu trúc penta PdSe<sub>2</sub> 2D có thể tăng cường hiệu suất xúc tác của PdSe<sub>2</sub> (Liang et al., 2020).

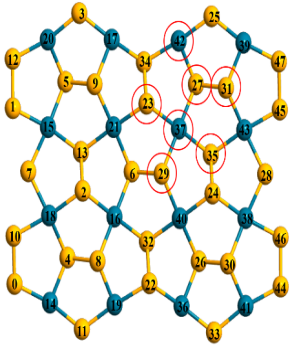
Tuy nhiên, việc nghiên cứu các QDs PdSe<sub>2</sub> vẫn còn ít. Vì vậy, đề tài sẽ nghiên cứu sự ổn định cấu trúc, tính chất điện tử và phổ hấp thụ của các cấu trúc chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> dạng ngũ giác thông qua những tính toán mô phỏng trên cơ sở nguyên lý ban đầu nhằm hướng tới phát triển vật liệu mới ứng dụng trong việc phát triển các thiết bị quang điện tử.

## 2. ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP ĐƠN LÊN TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN TỬ CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ PdSe<sub>2</sub>

### 2.1. Thiết lập mô hình và tính toán

Năm dạng cấu trúc pha tạp đơn nguyên tử khác nhau được hình thành từ cấu trúc chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> ban đầu khi thực hiện thay thế nguyên tử Pd (37) - vị trí có lai hóa sp<sup>3</sup> bằng các nguyên tử Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Silver (Ag) và các nguyên tử Oxygen (O), Sulphur (S) tại vị trí nguyên tử Se (27) - có lai hóa sp<sup>2</sup>. Tối ưu sáu dạng cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đơn nguyên tử bao gồm QD-non, QD-Ru1, QD-Rh1, QD-Ag1, QD-O2 và QD-S2. Các tính toán tối ưu, đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của các cấu trúc khảo sát được thực hiện bởi gói phần mềm QuantumATK (Smidstrup et al., 2019) với phương pháp DFT-LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) trong điều kiện k-point 1x1x1 theo ba phương x : y : z với năng lượng cut-off là 1500 eV. Áp vùng chân không 15 Å theo ba chiều x, y, z để tránh tương tác ảnh giữa những cấu trúc. Tất cả tính toán được thực hiện sau quá trình tối ưu hình học sao cho lực tác động lên mỗi nguyên tử không vượt quá 0,03 eV/Å và 10<sup>-5</sup> eV là tiêu chí hội tụ cho tổng năng lượng.

Cấu trúc trước tối ưu



Hình 1. Cấu trúc chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> ban đầu trước tối ưu

(Hình cầu màu xanh dương và màu cam lần lượt tương ứng là các nguyên tử Paladium và Selenium)

Hệ số hấp thụ của vật liệu được xác định thông qua phương trình

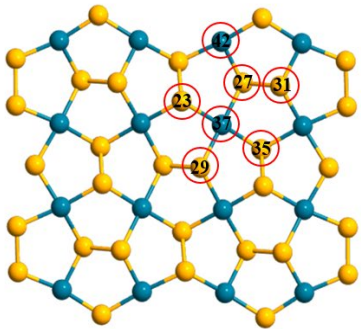
$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c}, \tag{1}$$

với  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không và  $\kappa$  là hệ số tắt dần được xác định từ phần thực  $\varepsilon_1(\omega)$  và phần ảo  $\varepsilon_2(\omega)$  của hàm điện môi (Singh et al., 2016)

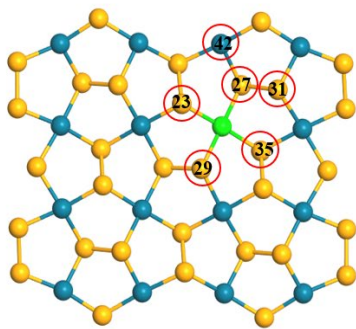
$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}, \tag{2}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \tag{3}$$

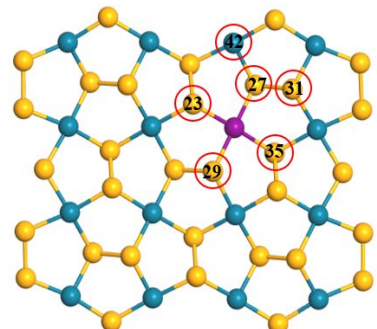
Cấu trúc sau tối ưu



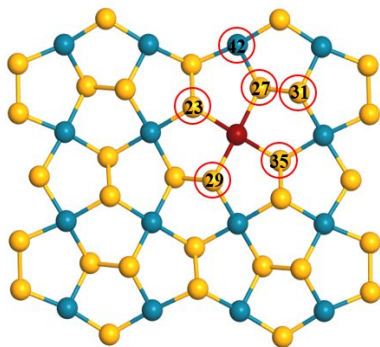
QD-non



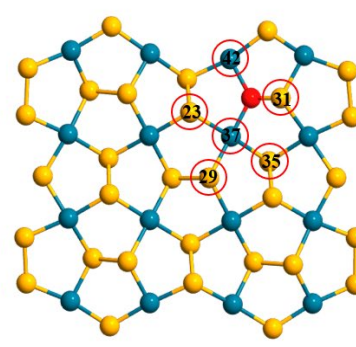
QD-Ru1



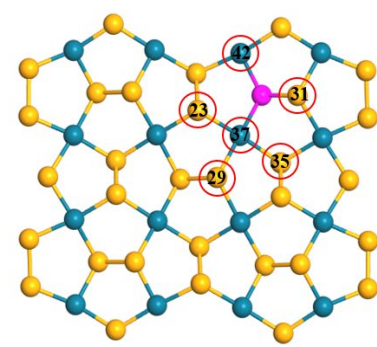
QD-Rh1



QD-Ag1



QD-O2



QD-S2

Hình 2. Các cấu trúc sau khi tối ưu của chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> pha tạp đơn nguyên tử khác nhau

(Hình cầu màu xanh dương, cam, xanh lá, tím, nâu, đỏ và hồng lần lượt tương ứng với các nguyên tử Pd, Se, Ru, Rh, Ag, O và S)

**2.2. Kết quả và thảo luận**

Khảo sát sự ổn định của các cấu trúc, năng lượng liên kết  $E_B$  của các mẫu nghiên cứu được xác định theo công thức sau (Yuan et al., 2017)

$$E_B = \frac{(E_{total} - n_{Pd}E_{Pd} - n_{Se}E_{Se} - n_{doping}E_{doping})}{n_{Pd} + n_{Se} + n_{doping}} \quad (4)$$

trong đó  $E_{total}$  là năng lượng tổng cho PdSe<sub>2</sub> QD mà ta đang xét;  $E_{Pd}$ ,  $E_{Se}$  và  $E_{doping}$  lần lượt là năng lượng riêng của các nguyên tử Pd, Se và các nguyên tử pha tạp;  $n_{Pd}$ ,  $n_{Se}$  và  $n_{doping}$  lần lượt là số nguyên tử của nguyên tử Pd, Se và các nguyên tử pha tạp.

Kết quả năng lượng liên kết của các mẫu QD-non, QD-Ru1, QD-Rh1, QD-Ag1, QD-O2, QD-S2 lần lượt là - 4,12 eV, - 4,18 eV, - 4,15 eV, - 4,09 eV

**Bảng 1. Độ dài liên kết quanh vị trí pha tạp của cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs với X là nguyên tử Pd (37), Ru, Rh, Ag và Y là Se (27), O, S tương ứng với từng cấu trúc tạp đơn**

Mẫu	QD-Ru1	QD-Rh1	QD-Ag1	QD-O2	QD-S2
<b>Liên kết</b>					
<b>Trước tối ưu</b>					
X - Y	2,449	2,449	2,449	2,449	2,449
X - Se (35)	2,452	2,452	2,452	2,452	2,452
X - Se (29)	2,447	2,447	2,447	2,447	2,447
X - Se (23)	2,453	2,453	2,453	2,453	2,453
Y - Pd (42)	2,360	2,360	2,360	2,360	2,360
Y - Se (31)	2,388	2,388	2,388	2,388	2,388
<b>Sau tối ưu</b>					
X - Y	2,410	2,419	2,554	1,812	2,270
X - Se (35)	2,428	2,443	2,548	2,423	2,45
X - Se (29)	2,446	2,450	2,562	2,4	2,453
X - Se (23)	2,430	2,453	2,546	2,45	2,456
Y - Pd (42)	2,383	3,365	2,347	2,196	2,259
Y - Se (31)	2,394	2,386	2,373	2,159	2,356

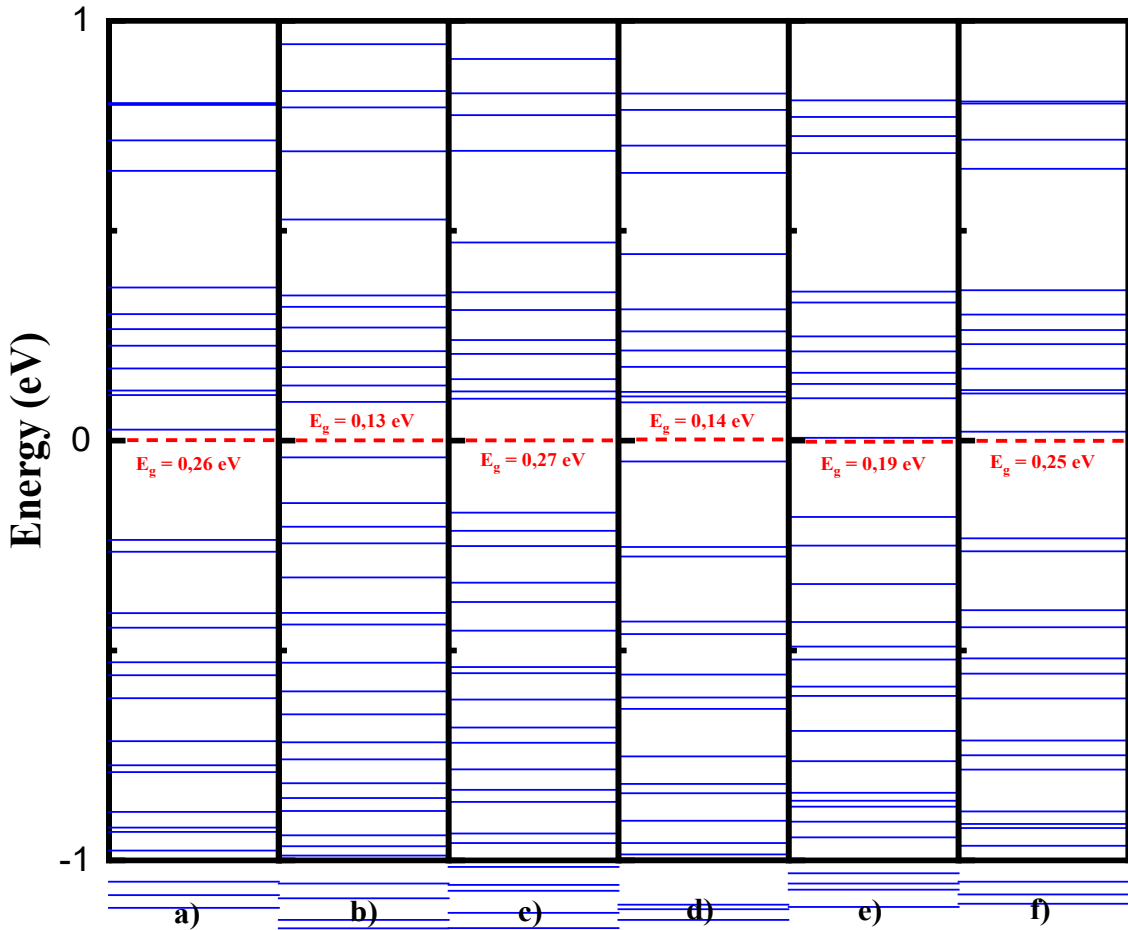
Ghi chú: Chiều dài được tính bằng đơn vị Å

Giản đồ vùng Hình 3 cho thấy độ rộng vùng cấm của các cấu trúc pha tạp đơn nguyên tử dao động trong khoảng từ 0,13 eV đến 0,27 eV. Các cấu trúc pha tạp nguyên tử khác nhau cho thấy sự chênh lệch độ rộng vùng cấm của mẫu QD-non ban đầu, ta thấy được ngoại trừ cấu trúc QD-Rh1 ra các cấu trúc còn lại độ rộng vùng cấm đều giảm khi pha tạp. Các cấu trúc QD-Ru1, QD-Ag1, QD-O2, QD-S2 thể hiện đặc tính bán dẫn.

và - 4,15 eV, - 4,13 eV. Tất cả các cấu trúc khảo sát đều ổn định về mặt nhiệt động học. Điều này cho thấy sự ổn định của các cấu trúc PdSe<sub>2</sub> khi pha tạp với các nguyên tử Ru, Rh, Ag, O và S. So với các cấu trúc tạp đơn khác, cấu trúc QD-Ru1 cho thấy sự ổn định nhất.

Thông số về độ dài liên kết cả trước và sau tối ưu của các liên kết xung quanh vị trí pha tạp được trình bày trong Bảng 1. Các độ dài liên kết xung quanh vị trí pha tạp đều có sự chênh lệch giữa trước và sau tối ưu khi so với PdSe<sub>2</sub> QD ban đầu. Sự chênh lệch độ dài liên kết đối với từng cấu trúc pha tạp đơn nguyên tử chịu sự ảnh hưởng chủ yếu của đường kính nguyên tử pha tạp so với nguyên tử ban đầu. Có thể thấy, sau khi tối ưu độ dài liên kết xung quanh tạp của các cấu trúc đều có xu hướng giảm ngoại trừ cấu trúc QD-Ag1.

Đồ thị mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của từng cấu trúc được mô tả trong Hình 4. Có thể thấy rõ, ở tất cả các cấu trúc được khảo sát, sự đóng góp của nguyên tử Se là vượt trội so với các nguyên tử còn lại. Sự đóng góp của nguyên tử Ru và Rh cho cường độ cao hơn đối với cấu trúc được pha tạp bởi các nguyên tử Ag, O, S.

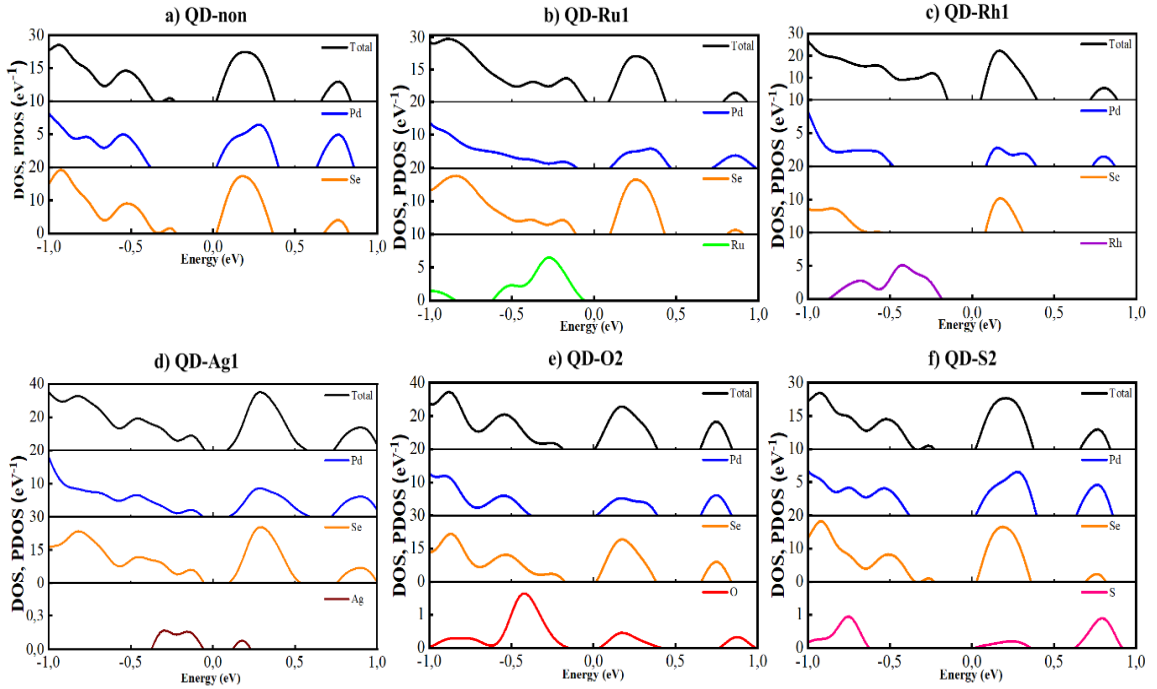


**Hình 3. Cấu trúc vùng của PdSe<sub>2</sub> QDs với các cấu trúc pha tạp đơn nguyên tử khác nhau**

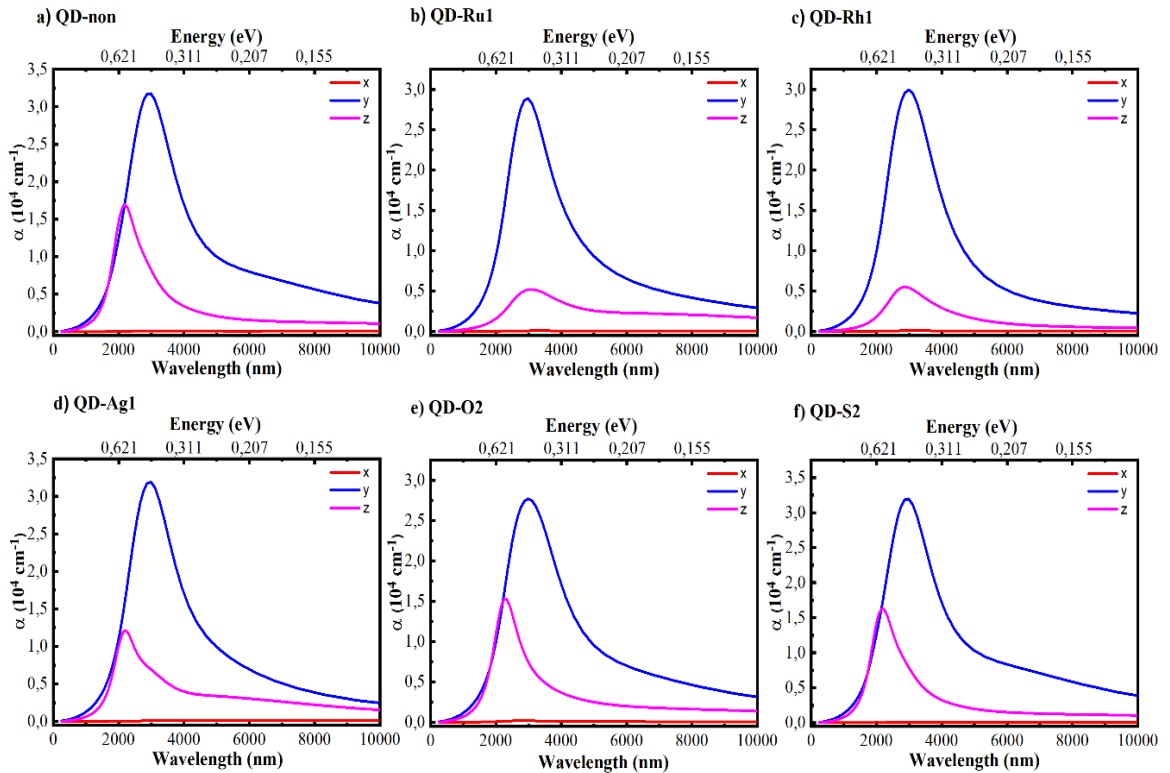
*Ghi chú: a) QD-non, b) QD-Ru1, c) QD-Rh1, d) QD-Ag1, e) QD-O2, f) QD-S2*

Ta thấy rằng, so với mẫu thuần QD-non, sự phân bố mật độ trạng thái riêng phần (PDOS) của các cấu trúc được pha tạp bởi các đơn nguyên tử có sự khác biệt đáng kể. Có thể thấy, cường độ và vị trí mật độ trạng thái của nguyên tử Pd và Se sẽ thay đổi khi thực hiện pha tạp đơn nguyên tử Ru, Rh, Ag, O hoặc S. Cụ thể, so với QD-non, mật độ trạng thái của Pd, Se ở vùng hoá trị dịch chuyển ra xa mức Fermi khi thực hiện tạp nguyên tử Rh. Kết quả là QD-Rh1 có vùng cấm được mở rộng khi thực hiện pha tạp Rh. Ngược lại, mật độ trạng thái của Pd, Se ở vùng hoá trị dịch chuyển lại gần mức Fermi khi thực hiện tạp nguyên tử Ru, Ag và O làm cho độ rộng vùng cấm QD-Ru1, QD-Ag1 và QD-O2 giảm so với mẫu thuần. Đối với QD-S2, phổ mật độ trạng thái của các nguyên tử Pd, Se không có sự khác biệt đáng kể so với QD-non. Điều này có thể do sự tương đồng về số electron hoá trị giữa Se và S. Vì vậy, khi pha tạp thay thế một nguyên tử Se bằng một nguyên tử S, đặc tính điện tử của vật liệu gần như không đổi.

Phổ hấp thụ của các PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đơn nguyên tử khác nhau được mô tả trong Hình 5. Kết quả cho thấy đỉnh hấp thụ của các cấu trúc QD-non, QD-Ru1, QD-Rh1, QD-Ag1, QD-O2, QD-S2 thuộc vùng hồng ngoại tương ứng với bước sóng trong khoảng từ 2.000 nm đến 5.000 nm với đặc tính dị hướng khác nhau. Quan sát có thể thấy hai cấu trúc QD-Ag1 và QD-S2 có cường độ hấp thụ theo phương Oy tăng so với cấu trúc QD-non, ngược lại các cấu trúc còn lại có cường độ hấp thụ theo phương Oy là giảm khi pha tạp nguyên tử. Đồng thời theo phương Oz tất cả năm cấu trúc tạp cường độ hấp thụ đều giảm. Tất cả các cấu trúc đều có cường độ đỉnh hấp thụ mạnh nhất quan sát được trên phương Oy. Sự dịch chuyển vị trí đỉnh phổ theo phương Oy dường như là không có đối với tất cả cấu trúc, chỉ xuất hiện đối với phương Oz của hai cấu trúc QD-Ru1, QD-Rh1 và đồng thời theo phương này tất cả năm cấu trúc cường độ hấp thụ đều giảm so với cấu trúc không pha tạp.



**Hình 4. Mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đơn khác nhau**



**Hình 5. Phổ hấp thụ quang của các chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> với các nguyên tử tạp đơn khác nhau**



### 3. ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP ĐÔI LÊN TÍNH CHẤT QUANG ĐIỆN TỬ CỦA CHẤM LƯỢNG TỬ PdSe<sub>2</sub>

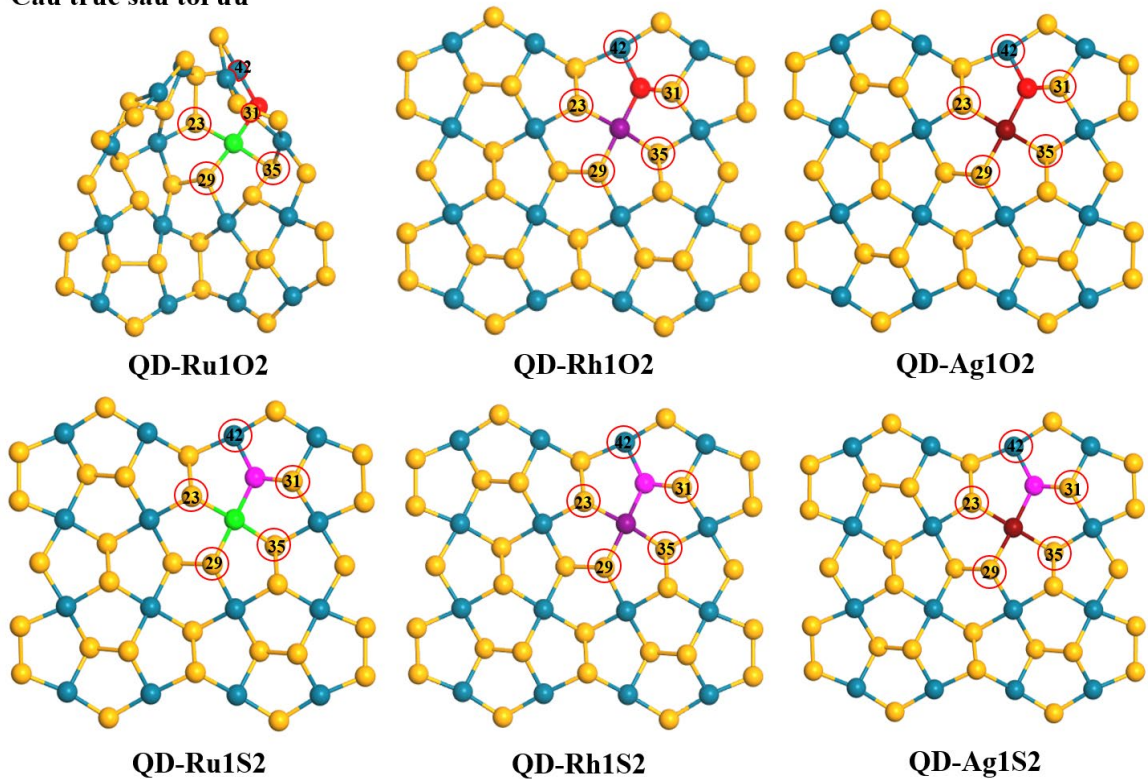
#### 3.1. Thiết lập mô hình và tính toán

Sáu cấu trúc pha tạp đôi nguyên tử khác nhau được hình thành từ cấu trúc chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> ban đầu được thể hiện trong Hình 6, khi thực hiện thay thế các nguyên tử Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Silver (Ag) tại vị trí nguyên tử Pd (37) – có lai hóa sp<sup>3</sup> và các nguyên tử Oxygen (O), Sulphur (S) tại vị trí nguyên tử Se (27) – có lai hóa sp<sup>2</sup>. Tối ưu sáu cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đôi nguyên tử bao gồm QD-Ru1O2, QD-Ru1S2, QD-Rh1O2, QD-Rh1S2, QD-Ag1O2 và QD-Ag1S2. Sau khi tối ưu, đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của các cấu trúc khảo

sát được xác định thông qua phần mềm QuantumATK với phương pháp DFT-LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) trong điều kiện k-point 1 : 1 : 1 theo ba phương x : y : z với năng lượng cut-off là 1500 eV. Vùng chân không 15 Å áp theo ba chiều x, y, z để tránh tương tác ảnh giữa những cấu trúc. Tất cả tính toán được thực hiện sau quá trình tối ưu hình học sao cho lực tác động lên mỗi nguyên tử không vượt quá 0,03 eV/Å và 10<sup>-5</sup> eV là tiêu chí hội tụ cho tổng năng lượng.

Hệ số hấp thụ của vật liệu được xác định thông qua phương trình (1) với  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không và  $K$  là hệ số tắt dần được xác định qua phương trình (2) từ phần thực  $\epsilon_1(\omega)$  và phần ảo  $\epsilon_2(\omega)$  của hàm điện môi (3) (Singh et al., 2016).

Cấu trúc sau tối ưu



Hình 6. Các cấu trúc sau khi tối ưu của chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> pha tạp đôi nguyên tử khác nhau

(Hình cầu màu xanh dương, cam, xanh lá, tím, nâu, đỏ và hồng lần lượt tương ứng với các nguyên tử Pd, Se, Ru, Rh, Ag, O và S)

#### 3.2. Kết quả và thảo luận

Tương tự với phần tạp đơn, năng lượng liên kết  $E_B$  của các mẫu nghiên cứu được xác định theo công thức (4) (Yuan et al., 2017)

$$E_B = \frac{(E_{total} - n_{Pd}E_{Pd} - n_{Se}E_{Se} - n_{doping}E_{doping})}{n_{Pd} + n_{Se} + n_{doping}} \quad (4)$$

với  $E_{total}$  là năng lượng tổng cho mỗi PdSe<sub>2</sub> QDs đang xét;  $E_{Pd}$ ,  $E_{Se}$  và  $E_{doping}$  lần lượt là năng

lượng riêng của các nguyên tử Pd, Se và nguyên tử pha tạp;  $n_{Pd}$ ,  $n_{Se}$  và  $n_{doping}$  lần lượt là số nguyên tử Pd, Se và các nguyên tử pha tạp.

Kết quả tính toán số cho thấy năng lượng liên kết của QD-Ru1O2, QD-Ru1S2, QD-Rh1O2, QD-Rh1S2, QD-Ag1O2 và QD-Ag1S2 lần lượt là - 4,26 eV, - 4,19 eV, - 4,18 eV, - 4,16 eV, - 4,12 eV và - 4,09 eV, tất cả các cấu trúc nghiên cứu đều ổn định về mặt nhiệt động học. Điều này cho thấy sự ổn định của các cấu trúc PdSe<sub>2</sub> khi pha tạp với các nguyên tử Ru, Rh, Ag, O và S. Trong đó, cấu trúc QD-Ru1O2 có năng lượng liên kết thấp nhất từ đó là cấu trúc có sự ổn định nhất về nhiệt động học.

Thông số về độ dài liên kết trước và sau tối ưu của các liên kết xung quanh vị trí pha tạp được trình bày trong Bảng 2. Các độ dài liên kết xung quanh vị

trí pha tạp đều có sự chênh lệch giữa trước và sau tối ưu khi so với PdSe<sub>2</sub> QD ban đầu. Sự chênh lệch độ dài liên kết đối với từng cấu trúc pha tạp đơn nguyên tử chịu sự ảnh hưởng chủ yếu của đường kính nguyên tử pha tạp so với nguyên tử ban đầu. Có thể thấy, sau khi tối ưu độ dài liên kết xung quanh pha tạp của các cấu trúc đều có xu hướng giảm ngoại trừ cấu trúc QD-Ag1.

Khảo sát các độ dài liên kết trước và sau tối ưu của các liên kết xung quanh vị trí tạp được trình bày trong Bảng 2. Sự chênh lệch độ dài liên kết này chủ yếu xuất hiện ở các liên kết: Se (27)-Pd (37), Se (27)-Pd (42) và Se (27)-Se (31) của cả sáu cấu trúc tạp đôi, tuy nhiên ở cả hai cấu trúc được pha tạp Ag xuất hiện thêm sự chênh lệch rõ ở các cạnh quanh vị trí pha tạp: Pd (37)-Se (35), Pd (37)-Se (29), Pd (37)-Se (23).

**Bảng 2. Độ dài liên kết quanh vị trí pha tạp của cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs với X là nguyên tử Pd (37), Ru, Rh, Ag và Y là Se (27), O, S tương ứng với từng cấu trúc tạp đôi**

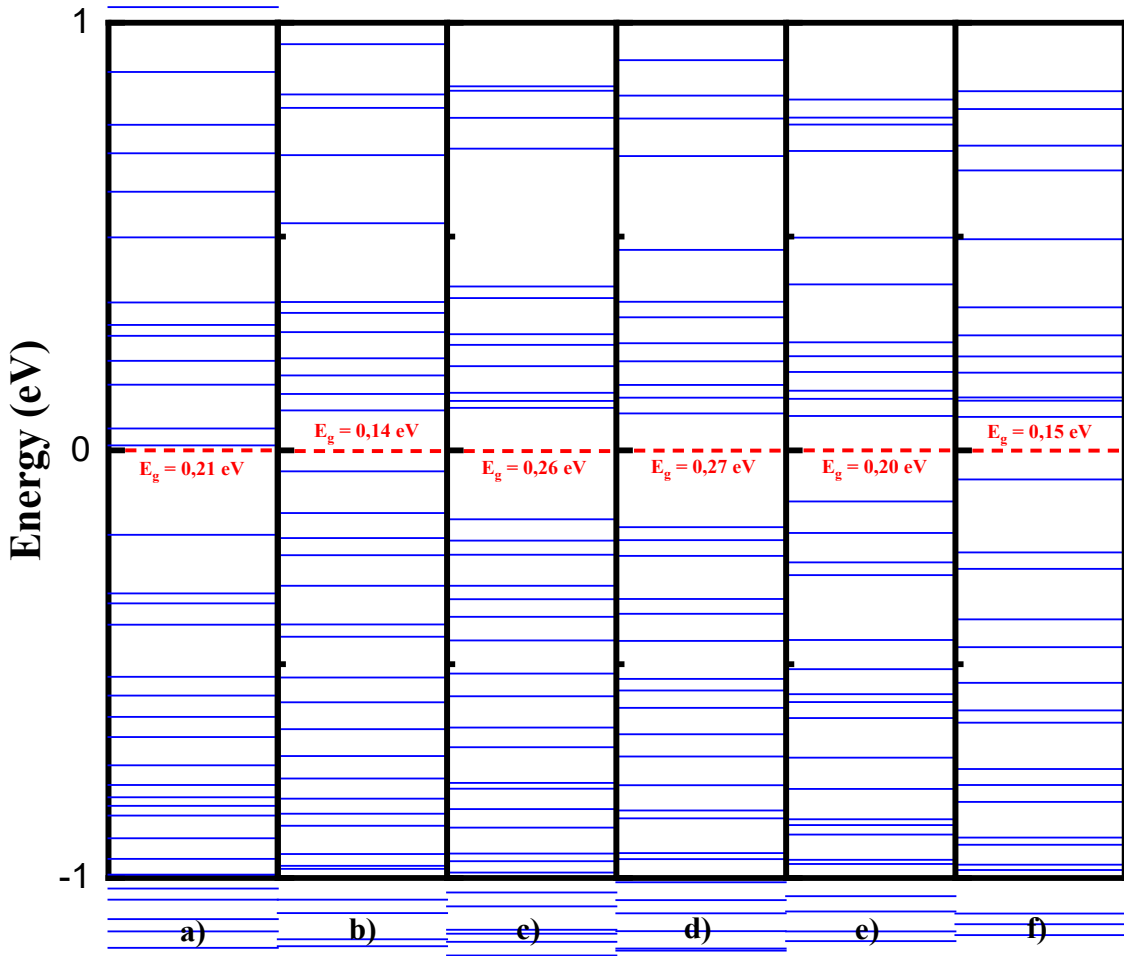
Mẫu Liên kết	QD-Ru1O2	QD-Ru1S2	QD-Rh1O2	QD-Rh1S2	QD-Ag1O2	QD-Ag1S2
<b>Trước tối ưu</b>						
X - Y	2,449	2,449	2,449	2,449	2,449	2,449
X - Se (35)	2,452	2,452	2,452	2,452	2,452	2,452
X - Se (29)	2,447	2,447	2,447	2,447	2,447	2,447
X - Se (23)	2,453	2,453	2,453	2,453	2,453	2,453
Y - Pd (42)	2,360	2,360	2,360	2,360	2,360	2,360
Y - Se (31)	2,388	2,388	2,388	2,388	2,388	2,388
<b>Sau tối ưu</b>						
X - Y	2,257	2,295	2,187	2,381	2,287	2,461
X - Se (35)	2,493	2,437	2,420	2,442	2,508	2,536
X - Se (29)	2,400	2,448	2,404	2,451	2,619	2,585
X - Se (23)	2,501	2,438	2,448	2,457	2,531	2,551
Y - Pd (42)	2,170	2,273	2,129	2,259	2,139	2,247
Y - Se (31)	1,795	2,271	1,807	2,262	1,808	2,249

Ghi chú: Chiều dài được tính bằng đơn vị Å

Hình 7 cho thấy độ rộng vùng cấm thay đổi phụ thuộc chủ yếu vào nguyên tử pha tạp. Cụ thể, xét đối với bốn cấu trúc QD-Ru1O2, QD-Ru1S2, QD-Ag1O2, QD-Ag1S2; độ rộng vùng cấm lần lượt là 0,21 eV, 0,14 eV, 0,20 eV và 0,15 eV; cho thấy sự thu hẹp của độ rộng vùng cấm khi pha tạp nguyên tử S tại vị trí có lai hóa sp<sup>2</sup>. Trong khi đó, cấu trúc QD-Rh1O2 và QD-Rh1S2 độ rộng vùng cấm không chênh lệch quá lớn. Chỉ cấu trúc QD-Rh1S2 cho kết quả độ rộng vùng cấm được mở rộng sau khi pha tạp; các cấu trúc còn lại đều có xu hướng thu hẹp vùng cấm và là các cấu trúc với đặc tính điện tử chuyên dẫn về kim loại.

Kết quả được làm rõ hơn bởi mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) được mô tả trong Hình 8. Biểu đồ cho thấy được rằng sự đóng góp của nguyên tử pha tạp tại vị trí có lai hóa sp<sup>3</sup> của cả sáu cấu trúc đều tương đồng với mật độ trạng thái tổng. Ngoài ra, sự đóng góp của các nguyên tử pha tạp tại vị trí có lai hóa sp<sup>2</sup> là yếu hơn so với các nguyên tử còn lại và so với mật độ tổng của cấu trúc. Sự đóng góp của nguyên tử Ru, Rh tại vị trí có lai hóa sp<sup>3</sup> thể hiện sự vượt trội hơn so với các nguyên tử O, S pha tạp tại vị trí có lai hóa sp<sup>2</sup>.





**Hình 7. Cấu trúc vùng của PdSe<sub>2</sub> QDs với các cấu trúc pha tạp đôi nguyên tử khác nhau**

Ghi chú: a) QD-Ru1O2, b) QD-Ru1S2, c) QD-Rh1O2, d) QD-Rh1S2, e) QD-Ag1O2, f) QD-Ag1S2

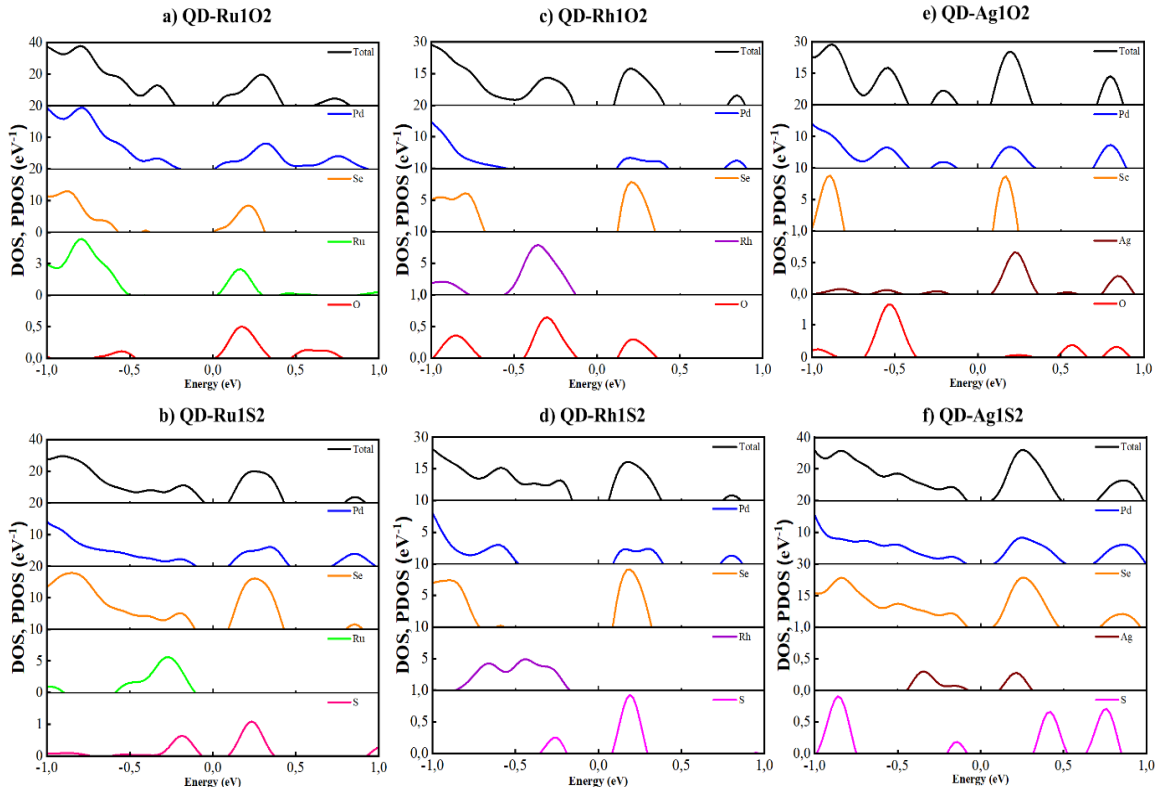
Đối với pha tạp đôi, so với QD-non, cường độ mật độ trạng thái của nguyên tử Se giảm ngoại trừ cấu trúc QD-Ag1S2. PDOS của Pd và Se ở vùng hoá trị đồng thời dịch chuyển ra xa mức Fermi ở cấu trúc có pha tạp Rh là QD-Rh1O2 và QD-Rh1S2, tuy nhiên PDOS của Rh và O (S) phân bố gần mức Fermi tương ứng với vị trí PDOS của Pd và Se của QD-non. Điều này làm cho độ rộng vùng cấm của QD-Rh1O2 và QD-Rh1S2 gần như tương đồng với QD-non. Ngược lại, so với QD-non, tương tác của các nguyên tử pha tạp đôi làm cho sự phân bố trạng thái của nguyên tử Pd ở vùng hoá trị dịch chuyển gần mức Fermi hơn, từ đó thu hẹp độ rộng vùng cấm của QD-Ru1O2, QD-Ag1O2, QD-Ru1S2 và QD-Ag1S2.

Phổ hấp thụ của các PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đôi với hai loại nguyên tử được mô tả trong Hình 9. Tương tự như các cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đơn với các

nguyên tử khác nhau, đặc tính dị hướng của phổ hấp thụ cũng được thu nhận trong tất cả các cấu trúc PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đôi với hai loại nguyên tử khác nhau. Kết quả tính toán cho thấy đỉnh hấp thụ của các cấu trúc tạp đôi đều thuộc vùng hồng ngoại xa dao động từ 2.000 nm đến 3.000 nm và cường độ đỉnh hấp thụ ở phương Oy mạnh hơn so với phương Ox và Oz. Khi quan sát trên đồ thị, ta có thể thấy QD-Rh1S2 và QD-Ag1S2 là hai cấu trúc có cường độ hấp thụ mạnh nhất và có đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng 3.000 nm, nhưng ở cấu trúc QD-Rh1S2 có sự vượt trội hơn về cường độ hấp thụ so với cấu trúc QD-Ag1S2 theo phương Oy, đồng thời nếu quan sát theo phương Oz thì cường độ hấp thụ của cấu trúc QD-Ag1S2 lại mạnh hơn cấu trúc QD-Rh1S2. Trong khi đó, đối với cấu trúc QD-Ru1O2 cường độ hấp thụ thấp nhất theo phương Oy với bước sóng trong khoảng 3.000 nm, nhưng xét theo phương Ox, Oz thì cường độ hấp thụ của cấu trúc

này lần lượt nằm trong khoảng bước sóng 2.200 nm và 2.000 nm, có thể nói là mạnh nhất so với các cấu trúc còn lại. Mặt khác, cường độ đỉnh hấp thụ theo phương Oy của cấu trúc QD-Ag1O2 ứng với vị trí bước sóng khoảng 3.000 nm cao gấp 2 lần cường độ đỉnh hấp thụ xét theo phương Oz nằm trong bước sóng 3.000 nm và cao gấp 3 lần so với cường độ đỉnh hấp thụ quan sát theo phương Ox ở bước sóng khoảng 3.000 nm. Riêng đối với hai cấu trúc còn lại là QD-Ru1S2 và QD-Rh1O2, cường độ đỉnh hấp thụ không có sự khác biệt quá lớn đều nằm trong vùng

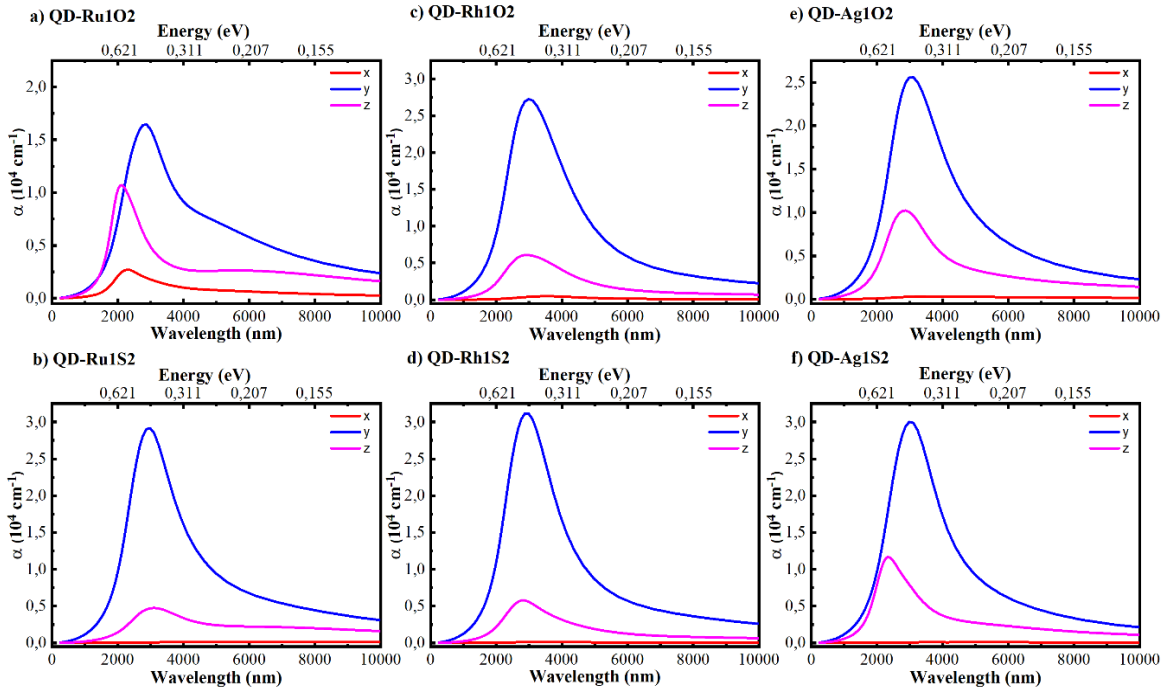
hồng ngoại theo phương Oy và Oz, cường độ đỉnh hấp thụ quan sát trên phương Oy của hai cấu trúc này cao gấp 3 lần cường độ đỉnh hấp thụ theo phương Oz ứng với bước sóng khoảng 3.000 nm. Mặc dù tất cả các cấu trúc này có sự khác nhau về cường độ hấp thụ theo phương Oy và Oz, nhưng nhìn một cách tổng thể thì đa phần các cấu trúc này đều nằm trong phạm vi vùng hồng ngoại ứng với bước sóng từ 2.000 nm đến 3.000 nm và chỉ riêng cấu trúc QD-Ru1O2 cho cường độ hấp thụ theo ba phương.



**Hình 8. Mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của PdSe<sub>2</sub> QDs pha tạp đôi khác nhau**

Kết quả trên cho thấy sự liên hệ mật thiết giữa tính chất điện tử và phổ hấp thụ của các cấu trúc. Rõ ràng, sự thay đổi gián đoạn vùng và độ rộng vùng cấm của sáu cấu trúc tạp đôi là không nhiều. Tuy nhiên độ rộng vùng cấm của các cấu trúc có xu hướng giảm khi pha tạp ngoại trừ cấu trúc QD-Rh1S2 là

tăng so với trước khi tạp, dẫn đến các cấu trúc có sự tương đồng về phổ hấp thụ thu nhận được. Có thể nhận thấy rõ khi pha tạp đôi nguyên tử các cấu trúc đều có cường độ hấp thụ giảm so với ban đầu, đặc biệt ở cấu trúc QD-Ru1O2 là giảm mạnh theo hai phương Oy, Oz và xuất hiện cường độ theo phương Ox rõ.



**Hình 9. Phổ hấp thụ quang của các chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> với các nguyên tử tạp đôi khác nhau**

**4. KẾT LUẬN**

Tóm lại, trong nghiên cứu này, đặc tính điện tử và phổ hấp thụ quang của chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> pha tạp các nguyên tử Ru, Rh, Ag, O và S đã được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy, QD-Ru1 và QD-Ru1O2 là hai cấu trúc có sự ổn định nhất với đỉnh phổ hấp thụ khoảng 3.000 nm ở vùng hồng ngoại. Độ rộng vùng cấm của các cấu trúc khi pha tạp đều có xu hướng thu hẹp lại ngoại trừ hai cấu trúc cho độ rộng vùng cấm được mở rộng là QD-Rh1 và QD-Rh1O2. Các đỉnh phổ hấp thụ thu được của các cấu trúc pha tạp với từng nguyên tử khác nhau đều nằm trong vùng ánh sáng hồng ngoại. Đồng thời, phổ hấp thụ của các cấu trúc pha tạp đều thể hiện sự khác

biệt về cường độ hấp thụ theo phương Oy và Oz là chủ yếu và vị trí đỉnh có thay đổi lớn ở phương Oz. Lý giải cho những thay đổi trong cấu trúc vùng và sự chuyển dời đỉnh phổ qua việc phân tích mật độ trạng thái tổng và mật độ trạng thái riêng phần mà nguyên tử đóng góp. Dữ liệu đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của chấm lượng tử PdSe<sub>2</sub> pha tạp nguyên tử có thể định hướng thực nghiệm để tổng hợp cấu trúc này, tạo nền tảng định hướng ứng dụng cho các thiết bị quang điện tử dựa trên hệ vật liệu này.

**LỜI CẢM ƠN**

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, mã số: TSV2023-06.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

Arakawa, Y., & Holmes, M. J. (2020). Progress in quantum-dot single photon sources for Quantum Information Technologies: A broad spectrum overview. *Applied Physics Reviews*, 7(2). <https://doi.org/10.1063/5.0010193>

Cywinski, G., Yahniuk, I., Kruszewski, P., Grabowski, M., Nowakowski-Szkudlarek, K., Prystawko, P., Sai, P., Knap, W., Simin, G. S., & Rumentsev, S. L. (2018). Electrically controlled wire-channel GAN/Algan Transistor for terahertz plasma applications. *Applied Physics Letters*, 112(13). <https://doi.org/10.1063/1.5023391>

Chettri, B., Sharma, A., Das, S. Kr., & Sharma, B. (2022). First Principle Study of Rh/RU doped pentagonal PdSe<sub>2</sub> for detection of SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> gas. *Materials Today: Proceedings*, 58, 696–701. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.199>

Ekimov, A. I., Efros, Al. L., & Onushchenko, A. A. (1985). Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, 56(11), 921–924. [https://doi.org/10.1016/s0038-1098\(85\)80025-9](https://doi.org/10.1016/s0038-1098(85)80025-9)

Liang, Q., Zhang, Q., Gou, J., Song, T., Arramel, Chen, H., Yang, M., Lim, S. X., Wang, Q., Zhu,

- R., Yakovlev, N., Tan, S. C., Zhang, W., Novoselov, K. S., & Wee, A. T. (2020). Performance improvement by ozone treatment of 2D PdSe<sub>2</sub>. *ACS Nano*, *14*(5), 5668–5677. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00180>
- Mi, T. Y., Triet, D. M., & Tien, N. T. (2020). Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for Nanoscale Gas Sensor. *Physics Open*, *2*, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.physo.2020.100014>
- Moreau, E., Robert, I., Manin, L., Thierry-Mieg, V., Gérard, J. M., & Abram, I. (2001). Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters*, *87*(18). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.87.183601>
- Nghia, N. V., Son, N. M., & Thuy, D. M. (2020). Fabrication cds/au/tio<sub>2</sub> sandwich nanofibers for enhanced photoelectrochemical water-splitting efficiency. *Hue University Journal of Science: Natural Science*, *129*(1B), 15–23. <https://doi.org/10.26459/hueuni-jns.v129i1b.5763>
- Oyedele, A. D., Yang, S., Liang, L., Puretzy, A. A., Wang, K., Zhang, J., Yu, P., Pudasaini, P. R., Ghosh, A. W., Liu, Z., Rouleau, C. M., Sumpter, B. G., Chisholm, M. F., Zhou, W., Rack, P. D., Geohagan, D. B., & Xiao, K. (2017). PdSe<sub>2</sub>: Pentagonal two-dimensional layers with high air stability for electronics. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(40), 14090–14097. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04865>
- Singh, D., Gupta, S. K., Sonvane, Y., & Lukačević, I. (2016). Antimonene: a monolayer material for ultraviolet optical nanodevices. *Journal of Materials Chemistry C*, *4*(26), 6386–6390. <https://doi.org/10.1039/C6TC01913G>
- Smidstrup, S., Markussen, T., Vanraeyveld, P., Wellendorff, J., Schneider, J., Gunst, T., Verstichel, B., Stradi, D., Khomyakov, P. A., Vej-Hansen, U. G., & Lee, M. E. (2019). QuantumATK: An integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *32*(1), p.015901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab4007>
- Thảo, P. T. B., Hằng, N. T. M., Nguyệt, T. V. M., Phương, N. L. H., Tuấn, L., & Tiên, N. T. (2022). Ảnh hưởng của hình thái và yếu tố tối hóa lên đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của chấm lượng tử penta-graphene. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, *58*(CĐ Khoa học tự nhiên), 79-89.
- Tien, N. T., Thao, D. N., Thao, P. T., & Quang, D. N. (2016). Key scattering mechanisms limiting the lateral transport in a modulation-doped polar heterojunction. *Journal of Applied Physics*, *119*(21). <https://doi.org/10.1063/1.4953030>
- Tien, N. T., Ut, N. V., Hoc, B. T., Ngoc Thao, T. T., & Khanh, N. D. (2019). Electronic transport in the V-shaped edge distorted zigzag graphene nanoribbons with substitutional doping. *Advances in Condensed Matter Physics*, *2019*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2019/4715953>
- Tien, N. T., Bich Thao, P. T., Phuc, V. T., & Ahuja, R. (2020). Influence of edge termination on the electronic and transport properties of Sawtooth Penta-graphene nanoribbons. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *146*, 109528. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2020.109528>
- Tien, N. T., Thao, P. T. B., & Khanh, N. D. (2023). Structural, magneto-electronic, and electric transport properties of pentagonal PdSe<sub>2</sub> nanoribbons: A first-principles study. *Surface Science*, *728*, 122206. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2022.122206>
- Yuan, P. F., Zhang, Z. H., Fan, Z. Q., & Qiu, M. (2017). Electronic structure and magnetic properties of penta-graphene nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(14), 9528–9536. <https://doi.org/10.1039/C7CP00029D>
- Zeng, L. H., Wu, D., Lin, S. H., Xie, C., Yuan, H. Y., Lu, W., Lau, S. P., Chai, Y., Luo, L. B., Li, Z. J., & Tsang, Y. H. (2018). Controlled synthesis of 2D palladium diselenide for sensitive photodetector applications. *Advanced Functional Materials*, *29*(1), 1806878. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806878>
- Zhang, S., Zhou, J., Wang, Q., Chen, X., Kawazoe, Y., & Jena, P. (2015). Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(8), 2372–2377. <https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>
- Zhao, P., Tang, M., & Zhang, D. (2022). Adsorption of dissolved gas molecules in the transformer oil on metal (AG, rh, SB)-doped PdSe<sub>2</sub> monolayer: A first-principles study. *Applied Surface Science*, *600*, 154054. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154054>