



DOI:10.22144/ctujos.2024.325

KHẢO SÁT TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ VÀ TÍNH TOÁN ĐẶC TÍNH CƠ HỌC - QUANG HỌC CHO CÁC CẤU TRÚC MỚI CỦA VẬT LIỆU THIẾC SULFIDE VÀ THIẾC SELENIDE CHO ỨNG DỤNG QUANG ĐIỆN TỬ

Nguyễn Trường Long*, Nguyễn Gia Huy, Võ Quan Linh và Nguyễn Huỳnh Đức

Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

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

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 16/04/2024

Sửa bài (Revised): 14/06/2024

Duyệt đăng (Accepted): 17/07/2024

Title: Investigation of electronic structure and mechanical-optical properties for novel structures of SnS and SnSe in optoelectronic applications

Author(s): Nguyen Truong Long*, Nguyen Gia Huy, Vo Quan Linh and Nguyen Huynh Duc

Affiliation(s): Can Tho University

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các đặc tính điện tử, cơ học và quang học của hai dạng cấu trúc mới (γ -Pnma và π -cubic) cho vật liệu SnS và SnSe đã được khảo sát và so sánh với cấu trúc cơ bản α -Pnma. Bằng tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ, các hệ cấu trúc mới cho thấy độ bền vững về năng lượng gần với hệ cơ bản α -Pnma và có độ bền cơ học tốt. Cấu trúc vùng năng lượng và các đặc tính quang học thể hiện rằng cấu trúc mới γ -Pnma có khả năng ứng dụng cao trong pin quang điện và detector quang học, tương tự như cấu trúc α -Pnma. Riêng cấu trúc π -cubic thì có thể được phát triển ứng dụng về thiết bị quang điện.

Từ khóa: Tính chất điện tử, tính chất cơ học, tính chất quang học, lý thuyết phiếm hàm mật độ, SnS và SnSe

ABSTRACT

In this study, a detailed investigation of the electronic, mechanical and optical properties of two novel structures (γ -Pnma and π -cubic) of SnS and SnSe are performed and then compared to the basic structure α -Pnma. Via density functional theory, our two novel structures exhibit favorable energetic stability close to the basic structure α -Pnma and good mechanical durability. Band structure and optical properties of the new layered γ -Pnma structure demonstrate their potential application in photovoltaic and optical detectors, similar to the conventional α -Pnma structure. Besides, the π -cubic structure can be useful for photovoltaic application.

Keywords: Electronic properties, mechanical properties, optical properties, density functional theory, SnS and SnSe

1. GIỚI THIỆU

SnS và SnSe thuộc hệ vật liệu của hợp chất kim loại nhóm VI (Sn, Ge, Pb) với nguyên tố chalcogen (S, Se, Te). Hệ vật liệu này có ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghệ bán dẫn nhờ vào đặc tính bán dẫn đặc trưng, ít độc hại, độ bền hóa cao và trữ lượng dồi dào. Với SnSe, vật liệu này được xếp

vào loại vật liệu có vùng bán dẫn loại p với độ linh động lỗ trống cao nên thường được dùng trong chế tạo transistor màng mỏng loại p, và có thể dùng trong tế bào quang điện, hay rất nổi trội trong vật liệu nhiệt điện (Chen et al., 2018). Vật liệu SnS thông thường cũng là bán dẫn loại p với độ rộng vùng cấm ở 1,1 eV. Các nghiên cứu trong thời gian gần đây đã chỉ ra ưu thế của việc sử dụng SnS trong

chế tạo lớp hấp thụ loại p của tế bào quang điện, hay trong detector và các thiết bị quang điện tử (Antunez et al., 2011; Koteeswara Reddy et al., 2015; Abutbul et al., 2018; Avellaneda et al., 2018; Shi et al., 2018; Patel et al., 2020; Zi et al., 2022).

Ở điều kiện thông thường, *SnS* và *SnSe* đều có cấu trúc lớp và ở dạng cấu trúc *Pnma*. Ở nhiệt độ cao, hệ *Pnma* có sự chuyển đổi qua cấu trúc *Cmcm* (Chattopadhyay et al., 1984). Một điểm rất đáng chú ý của nhóm vật liệu dạng hợp chất chalcogenide đang xét là *SnS* và *SnSe* đó là dạng thù hình phức tạp với nhiều dạng pha tinh thể. Các tính toán phiếm hàm mật độ trước đây đã so sánh một số dạng cấu trúc có thể tồn tại của nhóm vật liệu này (Zhou et al., 2017; Wang et al., 2018), bao gồm cả *GeS* và *GeSe* (Nguyen & Makov, 2022; Li et al., 2023). Kết quả của các nghiên cứu trước dự đoán rằng hệ *SnS* và *SnSe* có khả năng hình thành nhiều dạng cấu trúc từ dạng lập phương cho đến cấu trúc lớp. Gần đây, nhóm nghiên cứu của G. Makov và Y. Golan đã tổng hợp thành công 2 dạng pha tinh thể hoàn toàn mới của *SnS* và *SnSe* là dạng nano π -cubic vào năm 2016 (Abutbul et al., 2016, 2018) và dạng lớp γ -*Pnma* vào năm 2023 (Zakay et al. 2023). Kết quả thực nghiệm kết hợp với tính toán trên cho thấy rằng ngoài dạng pha tinh thể *Pnma* hoặc *Cmcm* cơ bản được nghiên cứu nhiều trước đây, nhóm vật liệu *SnSe* và *SnS* có thể được điều chế thành vật liệu dạng lập phương, từ đơn giản như fcc đến lập phương phức tạp dạng nano π -cubic, hay tổng hợp thành nhiều dạng cấu trúc lớp khác. Các pha tinh thể mới của *SnS* và *SnSe* chưa được nghiên cứu nhiều và được hứa hẹn là một hướng phát triển mới trong các ứng dụng về pin quang điện và nhiệt điện.

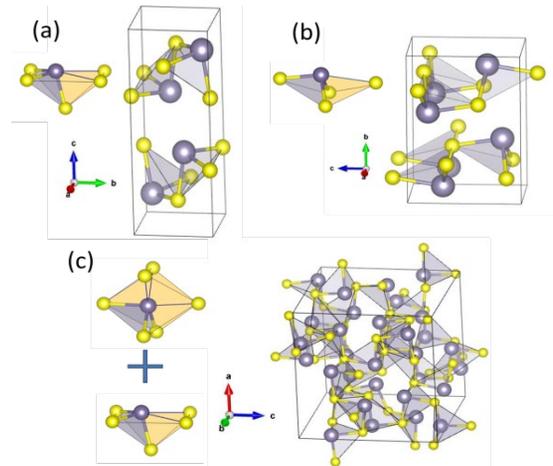
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp nghiên cứu được thực hiện là sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với hàm sóng phẳng ban đầu. Phương pháp này hiện được sử dụng rộng rãi và đã chứng minh tính tin cậy (Giannozzi et al., 2017). Ở nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT được thực hiện thông qua gói mã nguồn mở Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2017). Các cấu trúc ban đầu được tối ưu hóa bằng phần mềm Quantum Espresso với kết quả thu được như Hình 1.

Phương pháp DFT cho phép tính toán được năng lượng các mức trạng thái và dạng hàm sóng của các hệ phức tạp. Trên cơ sở đó thì các tính chất lý-hóa của hệ đang xét có thể được xác định. Các mô hình của nghiên cứu được thiết lập với hàm giả thế PBE-GGA (Perdew et al., 1996) và sử dụng hàm thế siêu

mềm (ultra-soft) được tối ưu hóa (Prandini et al., 2018) có sự hiệu chỉnh vdW (Lee et al., 2010; Chakraborty et al., 2020). Các hàm thế PBE này đã được hiệu chỉnh để cho giá trị tối ưu cho năng lượng và dạng cấu trúc điện tử (Prandini et al., 2018).

Bán kính cắt năng lượng trong tính toán DFT là 90 Ry với mạng hệ điểm k trong vùng Brillouin thứ nhất cho bởi lưới Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) là $8 \times 8 \times 8$.



Hình 1. Dạng cấu trúc của các hệ (a) α -*Pnma*, (b) γ -*Pnma* và (c) π -cubic của *SnS* và *SnSe*.

Các hạt màu xanh là Sn, các hạt màu vàng là chalcogen (*S* hay *Se*). Dạng định hướng của đơn vị tứ diện và bát diện cơ sở được mô tả kèm theo từng dạng cấu trúc.

Từ cấu trúc vùng năng lượng, tính toán tính chất quang học của các hệ vật liệu được xác định qua các biểu thức được thiết lập từ các nghiên cứu trước (Makinistian et al., 2006; Rehman et al., 2019):

Phần ảo của hệ số điện môi được tính từ các mức năng lượng E_i của cấu trúc vùng năng lượng:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \langle f | \hat{P}_\alpha | i \rangle \langle i | \hat{P}_\beta | f \rangle \times W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (1)$$

Trong đó, i và f là các trạng thái chuyển mức đầu và cuối, $\langle f | \hat{P}_\alpha | i \rangle$ và $\langle i | \hat{P}_\beta | f \rangle$ là các phần tử ma trận được xác định theo định hướng của dạng cấu trúc tinh thể. Phần thực của hệ số điện môi được tính từ phương trình Kramers–Kronig:

$$\epsilon_{1\alpha,\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_{2\alpha,\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2)$$

Từ đó ta xác định được chiết suất của hệ:

$$N = n + ik \text{ cho bởi } \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = N^2$$

Hệ số phản xạ ứng với góc tới trực diện:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3)$$

Hệ số hấp thụ η :

$$\eta(\omega) = \frac{2k \cdot \omega}{c} \quad (4)$$

Hệ số truyền qua σ :

$$\sigma(\omega) = Re \left[-i \frac{\omega}{4\pi} (\varepsilon - 1) \right] \quad (5)$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu bán dẫn SnS và SnSe

3.1.1. Cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu SnS và SnSe

Các mô hình SnS và SnSe ở ba dạng vật liệu được tối ưu hóa bằng DFT. Sau khi tối ưu hóa, thông số hằng số mạng tinh thể và dạng cấu trúc của các hệ tinh thể α -Pnma, γ -Pnma và hệ lập phương π -cubic được cho bởi Bảng 1 và thể hiện trên Hình 1. Kết quả so sánh thông số mạng của mô hình với thực nghiệm (Chattopadhyay et al., 1984; Abutbul et al., 2016, 2018; Zakay et al., 2023) cho trong Bảng 1 có độ sai lệch nhỏ, dưới 2,5%.

Bảng 1. Thông số cấu trúc mạng tinh thể và độ chênh lệch năng lượng liên kết của hệ SnS và SnSe đối với cấu trúc α -Pnma tương ứng

Hằng số mạng	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔE_f (eV)
Vật liệu SnS hệ α -Pnma				
DFT	4,01	4,29	11,23	0
Thực nghiệm	3,98	4,32	11,19	-
Vật liệu SnSe hệ α -Pnma				
DFT	4,17	4,41	11,54	0
Thực nghiệm	4,15	4,44	11,50	-
Vật liệu SnS hệ γ -Pnma				
DFT	3,99	5,91	8,11	0,005
Thực nghiệm	-	-	-	-
Vật liệu SnSe hệ γ -Pnma				
DFT	4,12	6,14	8,28	0,002
Thực nghiệm	4,14	6,12	8,33	-
Vật liệu SnS hệ π -cubic				
DFT	11,89	-	-	0,079
Thực nghiệm	11,60	-	-	-
Vật liệu SnSe hệ π -cubic				
DFT	12,271	-	-	0,102
Thực nghiệm	11,97	-	-	-

Ở Hình 1, chúng ta có thể thấy rằng các hệ lớp α -Pnma và γ -Pnma của SnS và SnSe đều do sự sắp

xếp các cấu trúc đơn vị tứ diện, gồm 1 nguyên tử Sn liên kết chủ yếu với 3 nguyên tử chalcogen (S hay Se) và liên kết yếu với 2-3 nguyên tử chalcogen khác. Ở hệ α -Pnma trong Hình 1a, các đơn vị tứ diện này được xếp thành 1 lớp dạng định hướng thẳng đứng còn ở hệ γ -Pnma ở hình 1b thì các đơn vị tứ diện có xu hướng xếp ngang. Riêng hệ π -cubic ở Hình 1c có sự sắp xếp rất phức tạp, không phân rõ sự định hướng chủ yếu của các đơn vị tứ diện. Điều này thể hiện sự phức tạp của dạng cấu trúc với ô cơ sở gồm 64 nguyên tử trong khi ở ô cơ sở của hai hệ Pnma chỉ có 8 nguyên tử. Sự hình thành cấu trúc lớp của hệ SnS và SnSe khá tương tự với các dạng cấu trúc được dự đoán với hệ GeS (Nguyen & Makov, 2022). Trong nghiên cứu về GeS, hệ này cho thấy rằng sự khác biệt về định hướng của đơn vị tứ diện là do ảnh hưởng của cặp electron đơn lẻ làm thay đổi ba dạng cấu trúc cơ bản gồm AX₄E, AX₅E và AX₆ của mô hình lý thuyết về cấu trúc hệ phân tử VSEPR (Gillespie, 1963). Do đó, sự tồn tại của cặp electron đơn lẻ là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến cấu trúc liên kết của không chỉ các vật liệu SnS, SnSe mà còn của cả hệ hợp chất của kim loại nhóm VI với chalcogen.

Về mặt năng lượng, độ chênh lệch năng lượng liên kết ΔE_f của các hệ này được xác định như sau:

$$\Delta E_f = \frac{E_{\text{hệ đang xét}}}{N} - \frac{E_{\text{hệ alpha}}}{8} \quad (6)$$

Trong đó, $E_{\text{hệ đang xét}}$ tương ứng với năng lượng tính được từ DFT của cả hệ, $E_{\text{hệ alpha}}$ là năng lượng α -Pnma, N là số hạt có trong ô cơ sở tương ứng, còn số hạt của hệ α -Pnma trong ô cơ sở là 8. Độ chênh lệch năng lượng liên kết của hệ γ -Pnma SnS và SnSe so với hệ α -Pnma tương ứng là 0,005 eV và 0,002 eV. Đây là giá trị rất nhỏ thể hiện rằng độ bền của hai hệ này gần như là tương đương nhau. Với hệ π -cubic SnS và SnSe thì trị ΔE_f tương ứng là 0,079 eV và 0,102 eV. Giá trị này cho thấy hệ này cũng có mức năng lượng cao hơn so với hai hệ cấu trúc lớp nói trên. Do đó, về mặt năng lượng, độ bền vững từ cao đến thấp xếp theo thứ tự sau: α -Pnma \rightarrow γ -Pnma \rightarrow π -cubic trong cùng một vật liệu.

3.1.2. Tính chất cơ học

Để xác định độ bền cơ học và tính ổn định của cấu trúc các vật liệu đang xét, chúng tôi đã khảo sát các hệ số đàn hồi và mô-đun cơ học. Hệ số đàn hồi (C_{ij} với $i, j = 1-6$) được xác định từ lý thuyết về cơ học của các mạng tinh thể (Born & Huang, 1996; Mouhat & Coudert, 2014). Với các hệ SnS và SnSe dạng lớp có 6 hệ số đàn hồi cần xét và chúng cần thỏa mãn điều kiện ổn định của Born:

$$C_{ii} > 0, C_{ii} + C_{jj} - 2C_{ij} > 0$$

$$(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) > 0 \quad (7)$$

Với hệ lập phương π -cubic các hệ số đàn hồi thỏa mãn điều kiện Born cho dạng lập phương:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (8)$$

Từ các hệ số đàn hồi tính được như trên, ta xét các tính chất cơ học cho bởi Bảng 2. Trên Bảng 2, theo điều kiện Born (Born & Huang, 1996; Mouhat & Coudert, 2014) thì ta xác định được các mô-đun khối (B), mô-đun cắt (G) và mô-đun Young (Y) theo các phương trình sau:

$$9B = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \quad (8)$$

$$15G = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (9)$$

$$E = 9BG(3B + G) \quad (10)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G) \quad (11)$$

Kết quả tính toán được so sánh với các kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho α -Pnma cho thấy giá

trị khá tương đương của các trị số mô-đun. Từ đó, với 2 dạng cấu trúc mới là γ -Pnma và π -cubic, ta thấy rằng các mô-đun B, Y và G đều nhỏ hơn so với hệ α -Pnma theo thứ tự α -Pnma \rightarrow γ -Pnma \rightarrow π -cubic. Hệ lớp α -Pnma và γ -Pnma đều cho mô-đun cắt G nhỏ hơn đáng kể so với hai mô-đun khối B và Young Y cho nên biến dạng cắt của hệ lớp sẽ dễ dàng xảy ra hơn. Ở hệ π -cubic, hệ này cho mô-đun nhỏ nhất nên sẽ có tính chất cơ dễ bị nén và dễ biến dạng hơn hai hệ lớp. Một chỉ số đáng chú ý cần xét là tỉ số B/G của mô-đun khối và mô-đun cắt, tỉ số này nếu lớn hơn 1,75 thì vật liệu có đặc tính dẻo và ngược lại thì nó có tính giòn. Đặc tính cơ học này khá khác biệt giữa các vật liệu cùng cấu trúc của hai hợp chất SnS và SnSe. Hệ α -Pnma của SnS và của SnSe đều có tính dẻo, còn hệ γ -Pnma của SnS và của SnSe lại thể hiện tính giòn khá chênh lệch (1,45 đến 1,71). Riêng hệ π -cubic SnS lại có tính dẻo tốt (B/G = 1,88) còn hệ π -cubic SnSe thì lại nghiêng về tính giòn (B/G = 1,59). Khi xét hệ số Poisson ν , nếu hệ số này có giá trị cỡ 0,1 thì tương tác chủ yếu là tương tác cộng hóa trị, còn giá trị này là 0,25 thì chủ yếu là tương tác ion. Do đó, các hệ SnS và SnSe đều có giá trị ν vào cỡ 0,20 - 0,27 nên liên kết chủ yếu của chúng đều là liên kết cộng hóa trị.

Bảng 2. Các hệ số đàn hồi và mô-đun khối (B), mô-đun cắt (G), mô-đun Young (Y) cùng tỉ số B/G và hệ số Poisson ν của các hệ cấu trúc SnS và SnSe

Cấu trúc	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	B	G	Y	B/G	ν
α -Pnma SnS	94,9	53,9	22,1	59,3	17,9	83,8	26,3	25,3	45,8	45,3	25,7	64,7	1,76	0,26
γ -Pnma SnS	78,7	37,0	23,0	43,1	10,9	82,8	21,3	23,6	36,7	32,1	22,2	52,9	1,45	0,20
π -cubic SnS	40,2	16,0	-	-	-	-	13,2	-	-	24,1	12,8	32,5	1,88	0,27
α -Pnma SnSe	77,6	43,9	15,3	46,6	13,1	58,7	19,5	17,2	34,1	34,3	18,9	47,9	1,81	0,27
γ -Pnma SnSe	47,3	28,7	9,8	39,3	20,2	79,9	19,5	18,2	35,2	37,9	22,1	52,1	1,71	0,25
π -cubic SnSe	43,5	4,6	-	-	-	-	7,5	-	-	17,6	11,1	27,5	1,59	0,24

3.2. Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của vật liệu bán dẫn SnS và SnSe

3.2.1. Vật liệu SnS

Cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu sẽ cho biết giá trị của độ rộng vùng cấm và dạng vùng cấm cùng vị trí điểm cực đại của vùng hóa trị và điểm cực tiểu

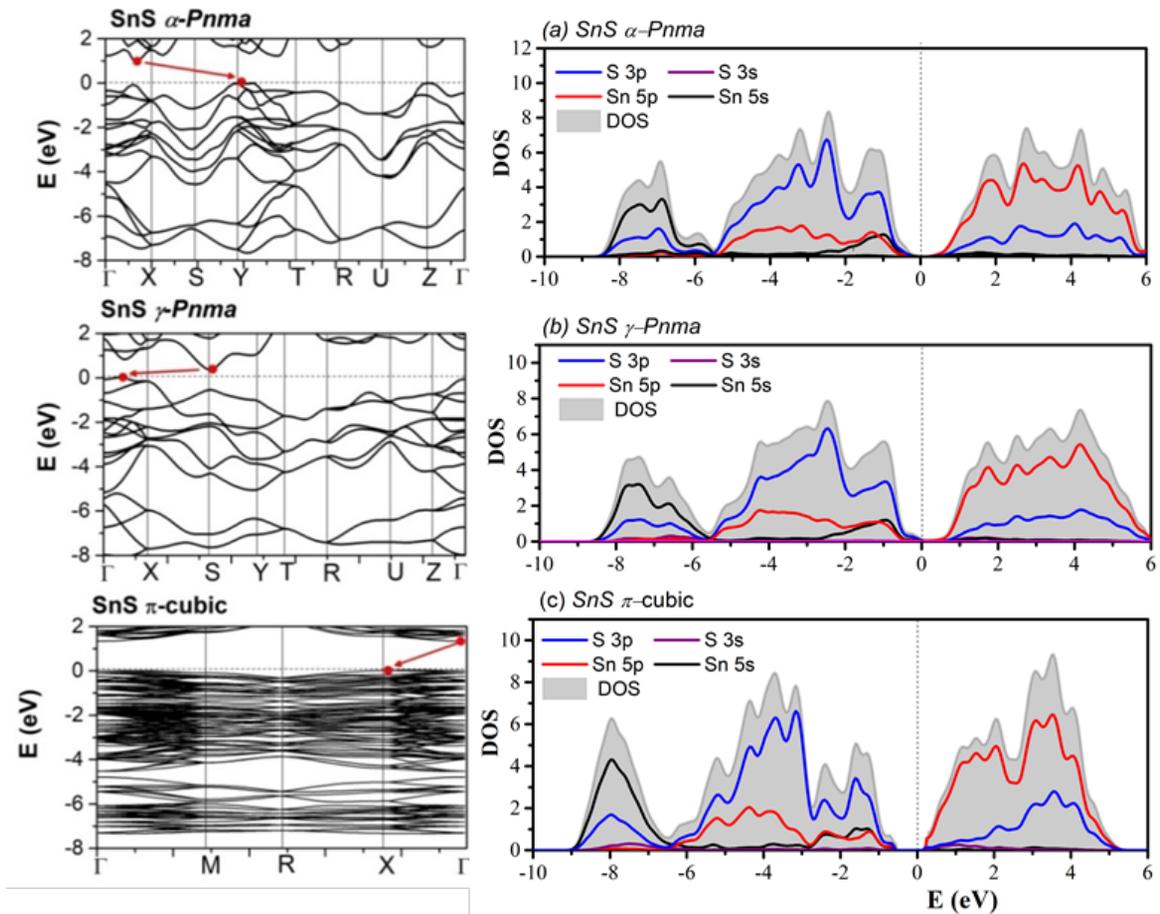
vùng dẫn. Hình 2 đã thể hiện dạng cấu trúc vùng năng lượng của ba dạng mạng tinh thể với hợp chất SnS. Dựa vào vị trí xác định vị trí điểm cực đại của vùng hóa trị và điểm cực tiểu vùng dẫn, ta thấy rằng các dạng bán dẫn của hợp chất SnS đều là bán dẫn xiên. Giá trị độ rộng vùng cấm của α -Pnma SnS là 1,1 eV rất phù hợp với kết quả thực nghiệm (Antunez et al., 2011). Với hệ π -cubic, độ rộng vùng

cắm lớn hơn có giá trị là 1,32 eV, nhỏ hơn so với giá trị thực nghiệm là 1,53 eV (Abutbul et al., 2016). Riêng hệ γ -*Pnma* *SnS* cho độ rộng vùng cấm hẹp là 0,36 eV. Từ các giản đồ mật độ trạng thái DOS tổng và riêng phần cho hệ *SnS* của các cấu trúc cho thấy rằng liên kết của hệ *Sn-S* là do sự đóng góp của orbital S 3p và Sn 5p, tuy nhiên ở vùng DOS gần mức Fermi thì có thêm sự đóng góp của orbital Sn 5s. Điều đó tương ứng với sự xuất hiện của cặp electron đơn lẻ giống như đã bàn luận ở các nghiên cứu về hệ *SnS*, *SnSe* và *GeS* (Abutbul et al. 2016, 2018; Nguyen & Makov, 2022). Đỉnh gần mức Fermi đặc trưng cho mức độ ảnh hưởng của cặp electron đơn lẻ và sự khác biệt của đỉnh này dẫn đến các cấu trúc mạng tinh thể và cấu trúc vùng năng đặc trưng ở *SnS*.

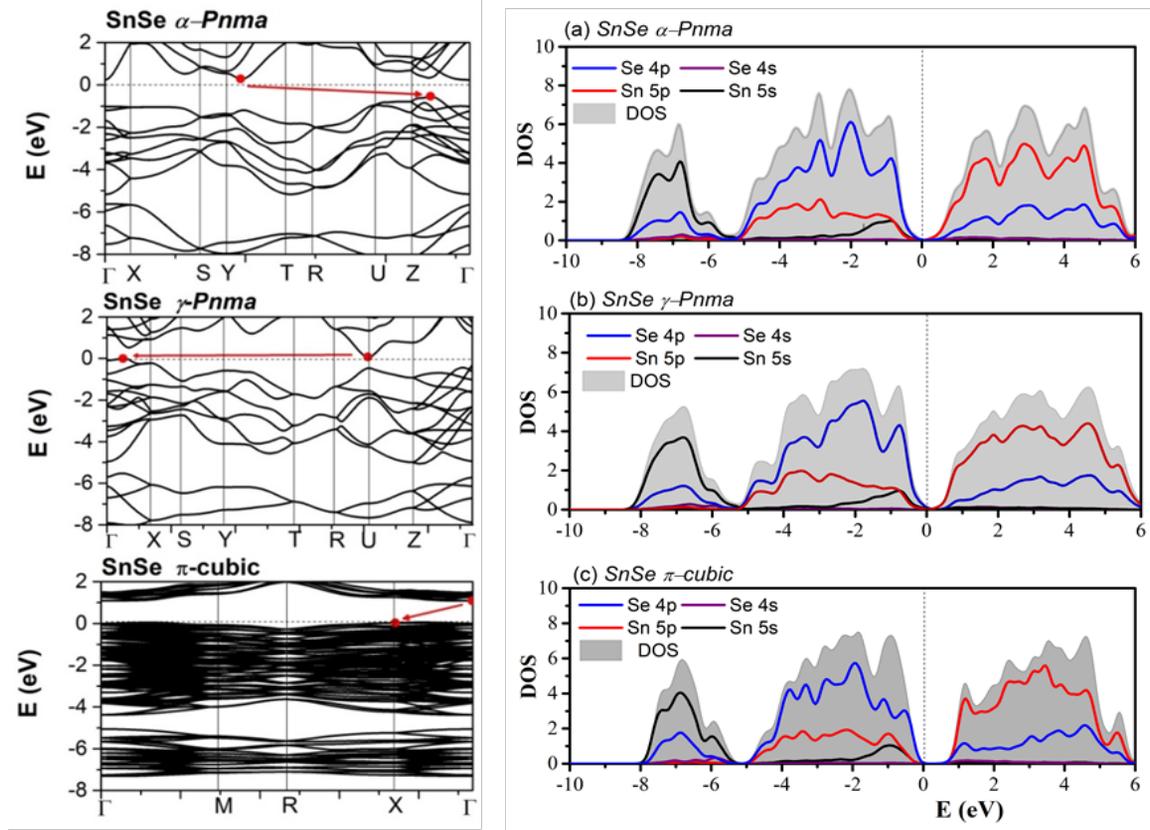
3.2.2. Vật liệu *SnSe*

Ở Hình 3, dạng cấu trúc vùng năng lượng của ba dạng mạng tinh thể với hợp chất *SnSe* được thể hiện

tương tự. Dựa vào vị trí xác định điểm cực đại của vùng hóa trị và điểm cực tiểu vùng dẫn, cũng có thể thấy rằng các dạng bán dẫn của hợp chất *SnSe* đều là bán dẫn xiên. Giá trị độ rộng vùng cấm của α -*Pnma* *SnSe* là 0,87 eV gần với kết quả thực nghiệm thu được là 0,9 eV (Antunez et al., 2011; Shi et al., 2018). Với hệ π -*cubic*, độ rộng vùng cấm lớn hơn và có giá trị là 1,21 eV, nhỏ hơn một chút so với giá trị thực nghiệm là 1,28 eV (Abutbul et al., 2018). Riêng hệ γ -*Pnma* *SnSe* cho độ rộng vùng cấm hẹp là 0,11 eV cũng rất phù hợp với thực nghiệm đo đạc là 0,10 eV (Zakay et al., 2023). Từ giản đồ mật độ trạng thái DOS, chúng ta cũng thấy có sự xuất hiện của sự đóng góp của orbital *Se* 4s ở đỉnh gần mức Fermi, đánh dấu sự xuất hiện của ảnh hưởng từ cặp electron đơn lẻ trong liên kết *Sn-Se*. Tuy nhiên từ giá trị của đỉnh gần mức Fermi trong *SnSe* so với *SnS* thì yếu hơn, cho nên ảnh hưởng này cũng ít hơn.



Hình 2. Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái (DOS) của các cấu trúc *SnS*.



Hình 3. Cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái DOS của các cấu trúc SnSe.

Vị trí điểm CBM-VBM là các chấm màu đỏ

3.3. Đặc tính quang học và khả năng ứng dụng

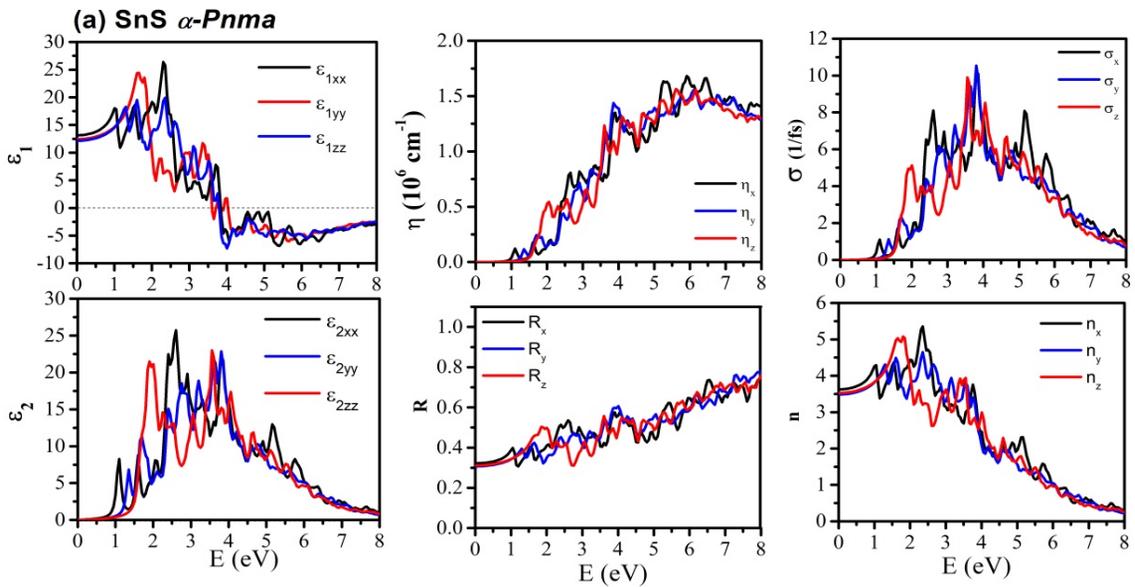
3.3.1. Vật liệu SnS

Hệ số điện môi và các đặc tính quan trọng về mặt quang học (hệ số hấp thụ η , độ truyền dẫn quang σ , hệ số phản xạ R và chiết suất n) của các vật liệu SnS được trình bày theo giá trị năng lượng của photon tới tăng dần từ 0 - 8 eV. Hệ số hấp thụ ($\eta > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) và truyền dẫn cao, độ rộng vùng cấm trong khoảng 1→2 eV là cơ sở của vật liệu cho ứng dụng quang điện. Mặt khác, đặc tính hệ số hấp thụ và truyền dẫn cao cùng với độ rộng vùng cấm phù hợp với vùng photon cần xét, tính bất đẳng hướng về quang học là các thông tin quan trọng để khảo sát ứng dụng cho detector quang học (Antunez et al., 2011; Avellaneda et al., 2018; Banai et al., 2014; Kumar et al., 2021). So sánh các mô hình α -Pnma SnS và SnSe với nghiên cứu trước, hệ số điện môi tính toán được ở đây phù hợp với các tính toán DFT và thực nghiệm (Nabi et al., 2003; Banai et al., 2014). Cụ thể như, hệ số điện môi ϵ tại $E = 0 \text{ eV}$ của α -Pnma SnS tính toán trong nghiên cứu (Banai et al., 2014)

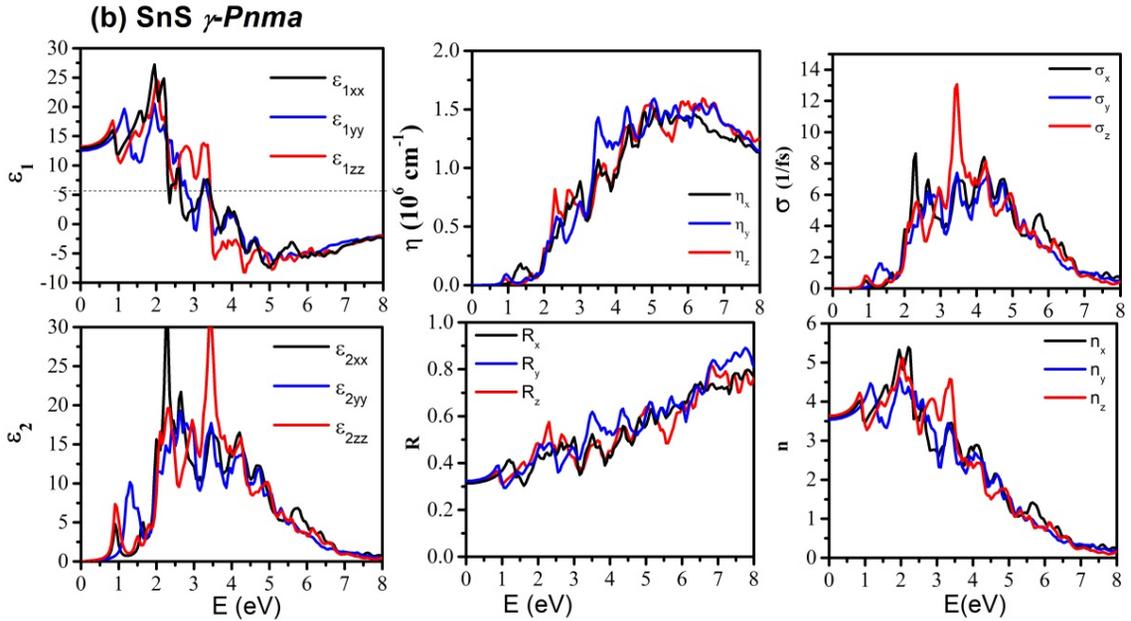
là 11,85; 12,70; 14,02 tương ứng với 3 hướng x, y, z ở Hình 1a. Kết quả DFT thu được ở nghiên cứu này tương ứng là 12,15; 12,43; 13,54. Vùng đỉnh phổ ϵ_2 của α -Pnma SnS nằm trong khoảng 2-4 eV tương tự như kết quả của nghiên cứu (Nabi et al., 2003; Banai et al., 2014). Với hệ α -Pnma SnSe thì hệ số trung bình ϵ tại $E = 0 \text{ eV}$ cho cả ba trục là 17,06 gần bằng với giá trị 17,95 cho bởi nghiên cứu trước (Nabi et al., 2003), và cũng cho thấy giá trị này cao hơn so với cấu trúc α -Pnma SnS. Các nghiên cứu của Nabi et al. (2003) và Banai et al. (2014) cũng cho thấy của dạng cấu trúc α -Pnma của SnS và SnSe đều cho hệ số hấp thụ quang vào cỡ 10^6 cm^{-1} , phù hợp với kết quả thu được ở Hình 4 và Hình 7. So sánh với hệ cấu trúc α -Pnma với hệ mới γ -Pnma ở Hình 4 và Hình 5, hệ lớp của cả hai cấu trúc α -Pnma và γ -Pnma của SnS đều thể hiện tính bất đẳng hướng cho 3 trục Ox, Oy, Oz tương ứng với ba hướng vector cơ sở của hệ hình thoi. Tính bất đẳng hướng này với hệ α -Pnma thể hiện rõ rệt với vùng năng lượng 1-4 eV, còn với hệ γ -Pnma thì tính bất đẳng hướng theo 3 trục kéo dài tới vùng năng lượng cao

hơn. Hai hệ lớp α -Pnma và γ -Pnma của SnS đều thể hiện khả năng hấp thụ mạnh với hệ số hấp thụ quang học η từ vùng hồng ngoại gần cỡ 1,24 eV và toàn bộ vùng khả kiến 1,65-3,26 eV. Khả năng này thể hiện tính hấp thụ mạnh $\eta > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ cần thiết cho vùng hoạt động của các thiết bị quang điện tử và pin quang điện (Antunez et al., 2011, Avellaneda et al., 2018). Vật liệu γ -Pnma của SnS thể hiện độ hấp thụ cao hơn α -Pnma trong vùng khả kiến. Ngoài ra, hệ vật liệu α -Pnma có khả năng phản xạ từ 30-50% ở vùng khả kiến, còn hệ γ -Pnma thì hệ số phản xạ cao hơn từ 30-60% trong vùng trên. Chiết suất của cả hai hệ lớp giảm dần theo năng lượng photon tới, dao động xung quanh giá trị là 3,5 ở vùng khả kiến. Hơn thế, hệ số truyền dẫn cao nhất của hệ γ -Pnma ở hướng Oz vượt giá trị hệ số truyền dẫn cao nhất của hệ α -Pnma. Kết hợp với khả năng hấp thụ cao của γ -Pnma SnS, điều này có thể hiện rằng cấu trúc mới γ -Pnma SnS có khả năng ứng dụng vào thiết bị detector quang học ở vùng năng lượng hồng ngoại và cả vùng khả kiến (Zakay et al., 2023). Xét vật liệu

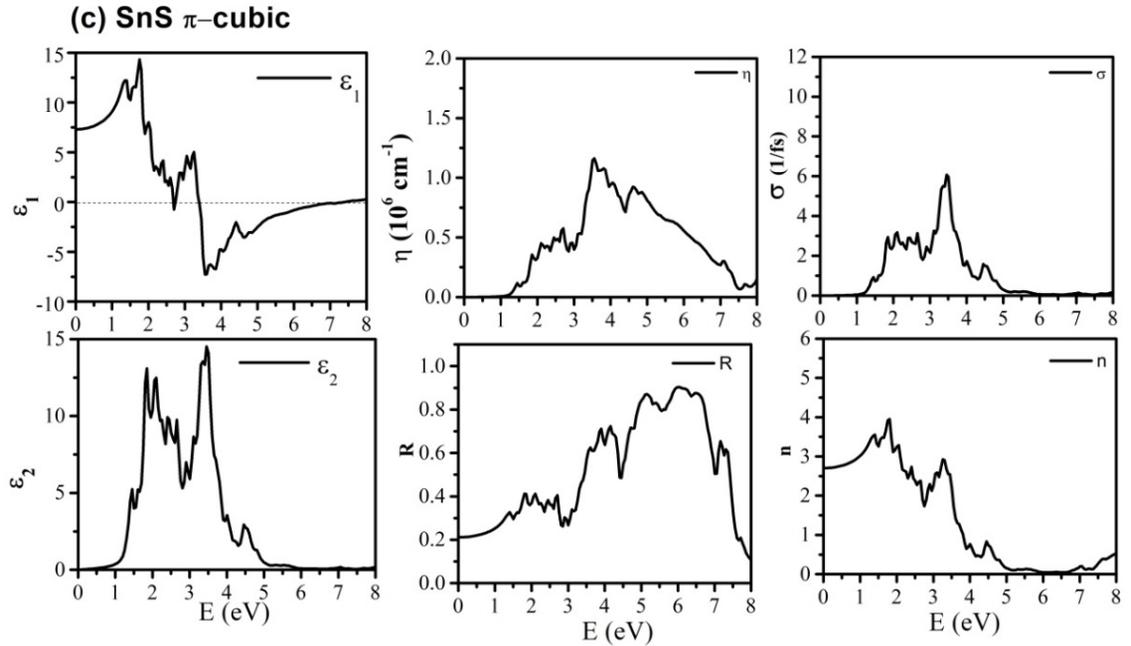
π -cubic SnS ở Hình 6, đặc tính quang học của hệ vật liệu này thể hiện tính đẳng hướng, hệ số hấp thụ thấp hơn hai vật liệu dạng lớp và cả hệ số phản xạ R cùng hệ số truyền dẫn σ cũng thấp hơn. Do đó, xét về tính ứng dụng pin quang điện thì π -cubic SnS sẽ kém hơn vật liệu lớp α -Pnma và γ -Pnma và khó ứng dụng trong detector quang học do tính đẳng hướng của hệ. Nhìn chung, cả hai vật liệu lớp đều thể hiện đặc tính quang học rất tốt cho ứng dụng pin quang điện và detector quang học, thể hiện ở độ hấp thụ quang cao, độ truyền dẫn cao và tính bất đẳng hướng cao. Với vật liệu π -cubic SnS thì có thể ứng dụng vào pin quang điện để tận dụng độ rộng vùng cấm cao với giá trị vùng cấm trực tiếp vào cỡ 1,4 eV và tính đẳng hướng về tính chất quang học. Chú ý rằng vật liệu π -cubic SnS và π -cubic SnSe có thể được chế tạo ở dạng nano (Abutbul et al., 2016), do đó các đặc tính quang học có thể được hiệu chỉnh thông qua việc thay đổi kích thước hạt nano hoặc pha tạp một cách dễ dàng nhờ kích thước hạt nano cho tinh thể lớn.



Hình 4. Hệ số điện môi (phần thực ϵ_1 và phần ảo ϵ_2) và các đặc tính quang học (hệ số hấp thụ η theo 10^6 cm^{-1} , độ truyền dẫn quang σ theo $1/10^{15} \text{ s}^{-1}$, hệ số phản xạ R và chiết suất n) của α -Pnma SnS



Hình 5. Hệ số điện môi và các đặc tính quang học của vật liệu γ -Pnma SnS



Hình 6. Hệ số điện môi và các đặc tính quang học của vật liệu π -cubic SnS

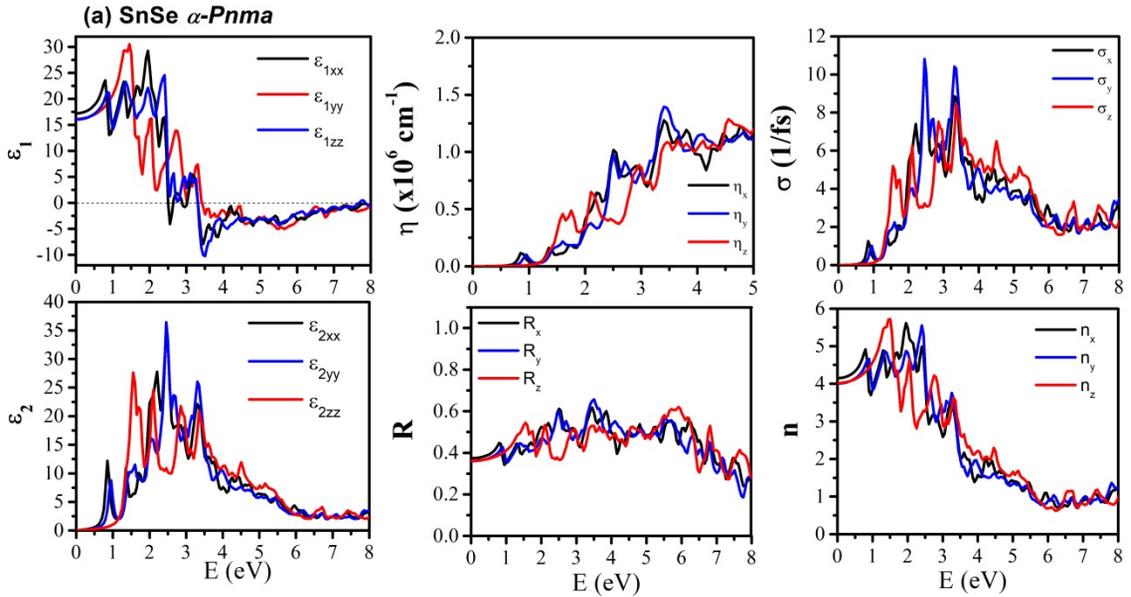
3.3.2. Vật liệu SnSe

Tương tự như với vật liệu SnS, hệ số điện môi và các đặc tính quan trọng về mặt quang học được thể hiện ở Hình 7,8,9. Ở Hình 7 và Hình 8, hệ lớp của cấu trúc α -Pnma và γ -Pnma của SnSe cũng thể hiện tính bất đẳng hướng cho 3 trục Ox, Oy, Oz tương ứng với ba hướng vector cơ sở của hệ hình thoi. Tuy

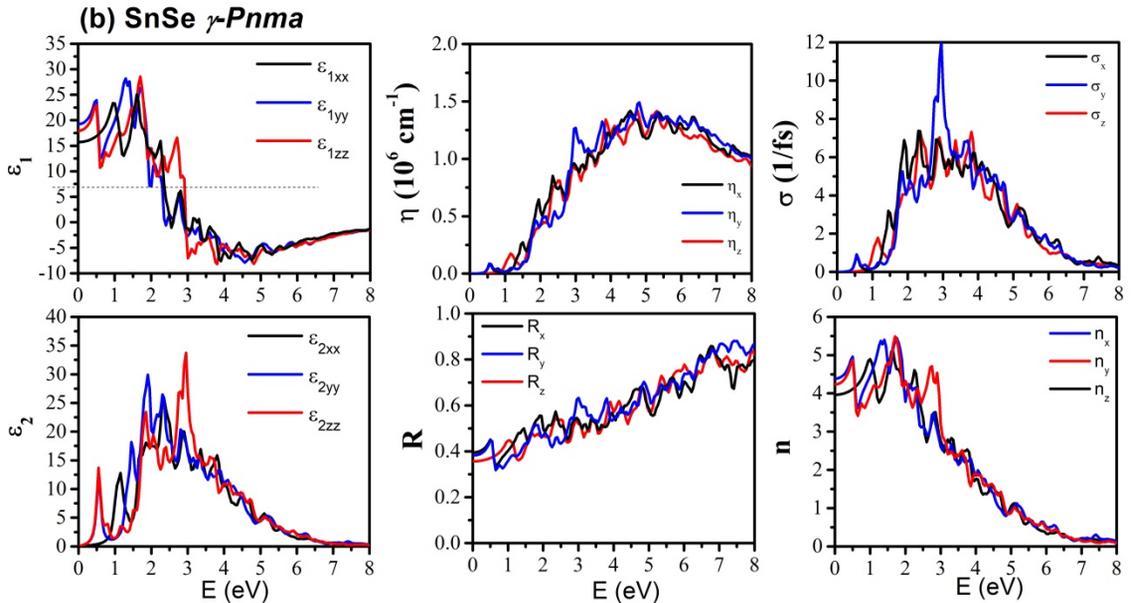
nhien, so với hệ SnS thì hệ γ -Pnma SnSe có tính bất đẳng hướng thể hiện rất rõ ở vùng năng lượng thấp dưới 1 eV. Điều này tương ứng với độ rộng vùng cấm hẹp chỉ vào cỡ 100 meV của hệ γ -Pnma SnSe. Với nhóm vật liệu có độ rộng vùng cấm rất hẹp như γ -Pnma SnSe có khả năng cho vùng phổ hấp thụ rộng từ vùng hồng ngoại tới vùng tử ngoại. Dạng phổ hấp thụ rộng đôi với vật liệu có độ rộng vùng

cắm rất hẹp của γ -*Pnma* *SnSe* có thể được dịch chuyển theo hướng mong muốn bằng cách pha tạp thích hợp. Khả năng thay đổi đặc tính quang điện tử bằng cách pha tạp cho cấu trúc nano của hai hệ cấu trúc mới γ -*Pnma* và π -*cubic* của *SnS* chưa được làm rõ. Đây cũng là một hướng nghiên cứu khá hứa hẹn để điều khiển tính chất quang điện tử của vật liệu *SnS* và cả *SnSe*, như một nghiên cứu gần đây về đặc tính phổ của vật liệu penta-graphene cho thấy việc

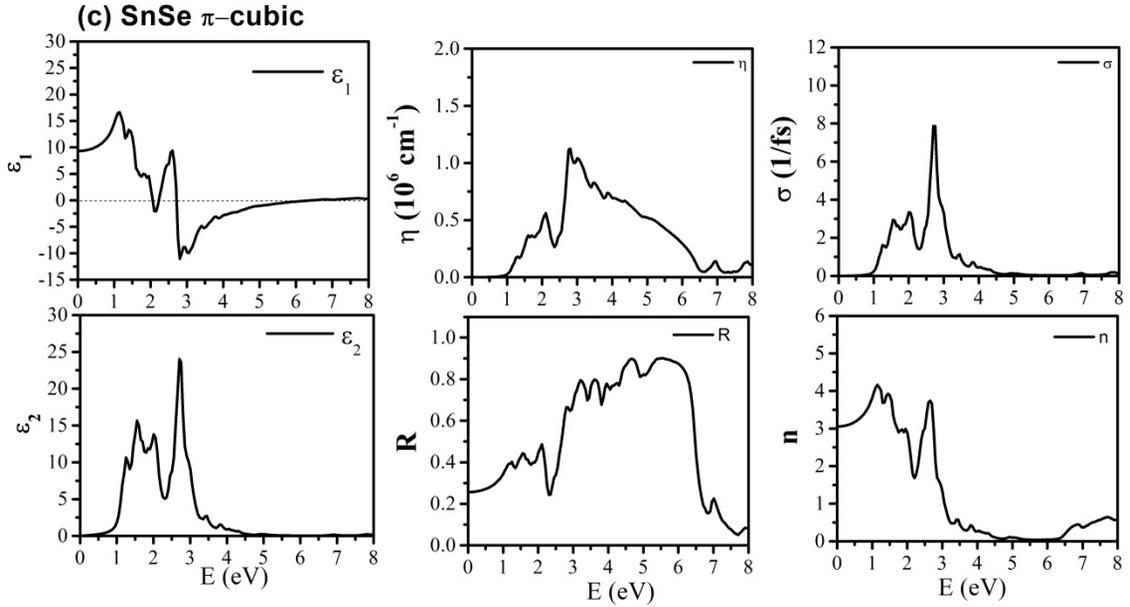
pha tạp có thể làm dịch chuyển đỉnh phổ hấp thụ từ vùng năng lượng cao tới vùng khả kiến (Thảo và ctv. 2022). Với vật liệu có độ rộng vùng cấm rất hẹp tương tự như cấu trúc γ -*Pnma* *SnSe*, một nghiên cứu gần đây về chắm lượng tử *PdSe₂* cũng chỉ ra rằng việc pha tạp thích hợp thì có thể được hiệu chỉnh vị trí đỉnh hấp thụ phổ hấp thụ quang cực đại và vùng phổ (Thảo và ctv., 2024).



Hình 7. Hệ số điện môi (phần thực ϵ_1 và phần ảo ϵ_2) và các đặc tính quang của vật liệu α -*Pnma* *SnSe*



Hình 8. Hệ số điện môi và các đặc tính quang học của vật liệu γ -*Pnma* *SnSe*



Hình 9. Hệ số điện môi và các đặc tính quang học của vật liệu π -cubic SnSe

Cũng như SnS, hai hệ lớp α -Pnma và γ -Pnma của SnSe cho khả năng hấp thụ mạnh với hệ số hấp thụ quang học $\eta > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ từ vùng hồng ngoại và vùng khả kiến. Vật liệu γ -Pnma của SnSe thể hiện độ hấp thụ kéo dài tới vùng năng lượng thấp. Hệ số truyền dẫn cao nhất của hệ γ -Pnma cũng vượt giá trị hệ số truyền dẫn cao nhất của hệ α -Pnma. Hệ số phân xạ của SnSe cao hơn SnS dao động quanh giá trị 40% ở vùng khả kiến và chiết suất của SnSe cũng cao hơn dao động xung quanh giá trị 4,5 ở vùng khả kiến. Với vật liệu π -cubic SnSe ở Hình 9, đặc tính quang học của hệ vật liệu này thể hiện tính đẳng hướng như π -cubic SnS và cũng có hệ số hấp thụ, hệ số truyền dẫn, hệ số phân xạ và chiết suất thấp hơn hai vật liệu dạng lớp. Kết quả nói chung thì hai vật liệu lớp SnSe cũng thể hiện đặc tính quang học rất tốt cho ứng dụng pin quang điện và detector quang học tương tự như SnS. Với vật liệu π -cubic SnSe thì khả năng ứng dụng cho ứng dụng vào pin quang điện tương đương hệ vật liệu π -cubic SnS.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, đặc tính điện tử và đặc tính quang học của hai dạng cấu trúc mới (γ -Pnma và π -cubic) của vật liệu SnS và SnSe đã được khảo sát chi tiết và cùng so sánh với cấu trúc cơ bản α -Pnma tương ứng. Kết quả cho thấy độ bền năng lượng được sắp xếp theo thứ tự thấp dần từ α -Pnma

→ γ -Pnma → π -cubic trong cùng một vật liệu. Tính chất cơ học của các dạng cấu trúc được khảo sát và cho thấy các hệ đều bền vững dưới tác động cơ học. Về cấu trúc vùng năng lượng thì độ rộng vùng cấm của hệ γ -Pnma là bán dẫn rất hẹp (0,1 -0,36 eV) còn độ rộng vùng cấm của hệ π -cubic lớn hơn so với hệ α -Pnma trong cùng một mô hình. Khảo sát đặc tính quang học cho thấy rằng các cấu trúc lớp α -Pnma và γ -Pnma thể hiện đặc tính quang học tốt như độ hấp thụ và độ truyền dẫn quang học cao phù hợp với tiềm năng ứng dụng quang điện. Đồng thời các vật liệu dạng lớp có độ rộng vùng cấm hẹp hơn và tính bất đẳng hướng rõ rệt có thể ứng dụng cho detector quang học. Cấu trúc π -cubic SnS có thể ứng dụng vào thiết bị quang điện do có độ rộng vùng cấm cao và tính đẳng hướng. Trên cơ sở tính toán này, nghiên cứu đã chỉ ra những đặc trưng về mặt cấu trúc, tính chất điện tử và đặc tính cơ học - quang học để làm cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo hoặc định hướng ứng dụng của hệ vật liệu SnS và SnSe cho thiết bị quang điện tử.

LỜI CẢM TẠ

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở từ trường Đại học Cần Thơ năm 2024, mã số: T2024-53

Xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về nghiên cứu và thiết bị tính toán từ Đại học Ben-Gurion, Israel.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Abutbul, R. E., Segev, E., Zeiri, L., Ezersky, V., Makov, G., & Golan, Y. (2016). Synthesis and properties of nanocrystalline π -SnS—a new cubic phase of tin sulphide. *RSC advances*, 6(7), 5848-5855. <https://doi.org/10.1039/C5RA23092F>
- Abutbul, R. E., Segev, E., Argaman, U., Makov, G., & Golan, Y. (2018). π -Phase Tin and Germanium Monochalcogenide Semiconductors: An Emerging Materials System. *Advanced Materials*, 30(41), 1706285. <https://doi.org/10.1002/adma.201706285>
- Antunez, P. D., Buckley, J. J., & Brutchey, R. L. (2011). Tin and germanium monochalcogenide IV–VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells. *Nanoscale*, 3(6), 2399-2411. <https://doi.org/10.1039/C1NR10084J>
- Avellaneda, D., Sánchez-Orozco, I., Martínez, J. A. A., Shaji, S., & Krishnan, B. (2018). Thin films of tin sulfides: Structure, composition and optoelectronic properties. *Materials Research Express*, 6(1), 016409. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae3a9>
- Banai, R.E., Burton, L.A., Choi, S.G., Hofherr, F., Sorgenfrei, T., Walsh, A., To, B., Cröll, A. and Brownson, J.R.S. (2014). Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS. *Journal of Applied Physics*, 116(1), 13511. <https://doi.org/10.1063/1.4886915>
- Born, M., & Huang, K. (1996). *Dynamical theory of crystal lattices* (pp. 129–154). Oxford university press. <https://doi.org/10.1093/oso/9780192670083.001.0001>
- Chakraborty, D., Berland, K., & Thonhauser, T. (2020). Next-generation nonlocal van der Waals density functional. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 16(9), 5893-5911. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00471>
- Chattopadhyay, T., Werner, A., Von Schnering, H. G., & Pannetier, J. (1984). Temperature and pressure induced phase transition in IV-VI compounds. *Revue de Physique Appliquée*, 19(9), 807-813. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01984001909080700>
- Chen, Z. G., Shi, X., Zhao, L. D., & Zou, J. (2018). High-performance SnSe thermoelectric materials: Progress and future challenge. *Progress in Materials Science*, 97, 283-346. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.005>
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... & Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46), 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
- Gillespie, R. J. (1963). The valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory of directed valency. *Journal of Chemical Education*, 40(6), 295. <https://doi.org/10.1021/ed040p295>
- Koteeswara Reddy, N., Devika, M., & Gopal, E. S. R. (2015). Review on tin (II) sulfide (SnS) material: synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(6), 359-398. <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053601>
- Kumar, M., Rani, S., Singh, Y., Gour, K.S. and Singh, V.N. (2021). Tin-selenide as a futuristic material: properties and applications. *RSC advances*, 11(12), 6477-6503. <https://doi.org/10.1039/D0RA09807H>
- Lee, K., Murray, É. D., Kong, L., Lundqvist, B. I., & Langreth, D. C. (2010). Higher-accuracy van der Waals density functional. *Physical Review B*, 82(8), 081101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>
- Li, Z., Wu, Z., Feng, M., Wang, X., Lu, W., Yan, B., Yan, H. J., Hu, J. S., & Xue, D. J. (2023). Crystal Stability Determination of GeSe Allotropes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(22), 10777-10783. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01354>
- Makinistian, L., & Albanesi, E. A. (2006). First-principles calculations of the band gap and optical properties of germanium sulfide. *Physical Review B*, 74(4), 045206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045206>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical review B*, 90(22), 224104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>
- Nabi, Z., Kellou, A., Mecabih, S., Khalfi, A. and Benosman, N. (2003). Opto-electronic properties of rutile SnO₂ and orthorhombic SnS and SnSe compounds. *Materials Science and Engineering: B*, 98(2), 104-115. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00386-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00386-0)
- Nguyen, L. T., & Makov, G. (2022). GeS Phases from First-Principles: Structure Prediction, Optical Properties, and Phase Transitions upon Compression. *Crystal Growth & Design*, 22(8),

- 4956-4969.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00497>
- Patel, K., Chauhan, P., Patel, A. B., Solanki, G. K., Patel, K. D., & Pathak, V. M. (2020). Orthorhombic SnSe nanocrystals for visible-light photodetectors. *ACS Applied Nano Materials*, 3(11), 11143-11151.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02301>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Prandini, G., Marrazzo, A., Castelli, I. E., Mounet, N., & Marzari, N. (2018). Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Computational Materials*, 4(1), 72. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>
- Rehman, S. U., Butt, F. K., Tariq, Z., Haq, B. U., Lin, G., & Li, C. (2019). Cubic Germanium monochalcogenides (π -GeS and π -GeSe): emerging materials for optoelectronic and energy harvesting devices. *Solar Energy*, 185, 211-221.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.090>
- Shi, W., Gao, M., Wei, J., Gao, J., Fan, C., Ashalley, E., Li, H., & Wang, Z. (2018). Tin selenide (SnSe): growth, properties, and applications. *Advanced Science*, 5(4), 1700602.
<https://doi.org/10.1002/advs.201700602>
- Thảo, P. T. B., Vy, N. T. T., Hào, H. N., & Luân, T. M. (2022). Nghiên cứu đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của chấm lượng tử penta-graphene. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 58(1), 95-105.
<https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2022.010>
- Thảo, P. T. B., Hoàng, H. T., An, T. T., Vinh, N. C. Đ., & Tiên, N. T. (2024). Nghiên cứu mô phỏng tính chất quang điện tử của các chấm lượng tử dựa trên vật liệu PdSe₂ đơn lớp dạng ngũ giác pha tạp đơn và đôi nguyên tử. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 60(2), 41-52.
<https://doi.org/10.22144/ctujos.2024.257>
- Wang, X., Li, Y., Pang, Y. X., Sun, Y., Zhao, X. G., Wang, J. R., & Zhang, L. (2018). Rational design of new phases of tin monosulfide by first-principles structure searches. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 61, 1-7.
- Zakay, N., Schlesinger, A., Argaman, U., Nguyen, L., Maman, N., Koren, B., Ozeri, M., Makov, G., Golan, Y., & Azulay, D. (2023). Electrical and Optical Properties of γ -SnSe: A New Ultra-narrow Band Gap Material. *ACS applied materials & interfaces*, 15(12), 15668-15675.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c22134>
- Zhou, D., Li, Q., Zheng, W., Ma, Y., & Chen, C. (2017). Structural metatransition of energetically tangled crystalline phases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(6), 4560-4566.
<https://doi.org/10.1039/C6CP07605J>
- Zi, Y., Zhu, J., Hu, L., Wang, M., & Huang, W. (2022). Nanoengineering of tin monosulfide (SnS)-based structures for emerging applications. *Small Science*, 2(3), 2100098.
<https://doi.org/10.1002/sssc.202100098>