



DOI:10.22144/ctujos.2024.337

## NGHIÊN CỨU SỰ ỔN ĐỊNH CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU 2D-PdSe<sub>2</sub> ĐƠN VÀ ĐA LỚP DẠNG NGŨ GIÁC

Nguyễn Hải Đăng<sup>1\*</sup>, Phạm Thị Bích Thảo<sup>2</sup> và Nguyễn Thành Tiên<sup>2</sup><sup>1</sup>Khoa Cơ bản, Trường Đại học Nam Cần Thơ<sup>2</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ\*Tác giả liên hệ (Corresponding author): [nhdang@nctu.edu.vn](mailto:nhdang@nctu.edu.vn)

### Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 24/04/2024

Sửa bài (Revised): 21/06/2024

Duyệt đăng (Accepted): 27/07/2024

**Title:** Studying the structural stability of 2D penta-PdSe<sub>2</sub> monolayer and multilayer material through simulation

**Author(s):** Nguyen Hai Dang<sup>1\*</sup>, Pham Thi Bich Thao<sup>2</sup> and Nguyen Thanh Tien<sup>2</sup>

**Affiliation(s):** <sup>1</sup>Nam Can Tho University, <sup>2</sup>Can Tho University

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được sử dụng để tiến hành tối ưu cấu trúc của các tấm PdSe<sub>2</sub> (Palladium diselenide) hai chiều (2D p-PdSe<sub>2</sub>) với đơn lớp và đa lớp dạng ngũ giác. Năng lượng liên kết của đơn lớp và năng lượng hình thành của đa lớp được tính toán chi tiết và cho thấy mức độ ổn định tốt. Với đơn lớp p-PdSe<sub>2</sub> năng lượng liên kết là -23.53 eV, năng lượng hình thành sau tối ưu của hai lớp ổn định ở mức -16.92 eV và năng lượng hình thành của ba lớp là -25.00 eV. Các khoảng cách của đa lớp cũng cho thấy sự ổn định sau tối ưu là 3.912 Å, kết quả này phù hợp với khoảng cách các lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub> mà các nhóm thực nghiệm bóc tách được. Điều này chỉ ra rằng, hoàn toàn có thể tạo được các vật liệu khối p-PdSe<sub>2</sub> từ các tấm 2D xếp chồng lên nhau, tiến tới thiết kế các linh kiện điện tử dựa trên các tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub>.

**Từ khóa:** Lý thuyết phiếm hàm mật độ, ổn định cấu trúc, PdSe<sub>2</sub> dạng ngũ giác, vật liệu hai chiều

### ABSTRACT

In this research, the density functional theory (DFT) framework was utilized to optimise the structures of two-dimensional (2D) pentagonal palladium diselenide (p-PdSe<sub>2</sub>) monolayers and multilayers. The binding energy of monolayer and the formation energy of the multilayer are calculated in detail and demonstrate good stability. For monolayer 2D p-PdSe<sub>2</sub> the binding energy is -23.53 eV, while the optimized formation energy of the bilayer is stable at -16.92 eV and -25.00 eV for trilayer. The bond lengths also show significant changes after optimization, with an increase in length observed in Pd-Se single bonds. The interlayer distances also exhibit stability after optimization at 3.912 Å, consistent with the interlayer distances of 2D layers experimentally exfoliated multilayers. This suggests the feasibility of synthesizing block materials p-PdSe<sub>2</sub> from stacked 2D layers, paving the way for designing electronic components based 2D p-PdSe<sub>2</sub> sheets.

**Keywords:** Density functional theory, pentagonal palladium diselenide, two-dimensional, structure stability

## 1. GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển của công nghệ bán dẫn và các cấu trúc vật liệu thấp chiều, các vật liệu hai chiều (2D) có các bước phát triển nhanh chóng (Novoselov et al., 2016). Trong tất cả các vật liệu 2D được nghiên cứu và tổng hợp thành công, lớp kim loại chuyển tiếp dichalcogenides (TMDs) được đặc biệt chú trọng và có nhiều ứng dụng với các đặc tính vật lý mới, như độ rộng vùng cấm có thể thay đổi, các hiệu ứng về spin,... (Wang et al., 2012). Một trong số các vật liệu trong nhóm TMDs nổi bật phải kể đến là PdSe<sub>2</sub> (Palladium diselenide) với các đặc tính cấu trúc như độ rộng vùng cấm có thể thay đổi được, các hiệu ứng từ và các đặc tính quang học dị hướng đã được tích hợp thành công trên các thiết bị điện tử và quang điện tử. (Poretzky et al., 2018; Tien et al., 2023). Vật liệu 2D PdSe<sub>2</sub> dạng ngũ giác (p-PdSe<sub>2</sub>) có kết cấu mạng trực giao và tính đối xứng thấp được biết đến là cấu trúc ngũ giác đầu tiên trong lớp vật liệu TMDs (Sun et al., 2015). Do có tính đối xứng thấp hơn nhiều so với các cấu trúc vòng sáu nên cấu trúc 2D p-PdSe<sub>2</sub> có nhiều đặc tính mới lạ cho các ứng dụng quang điện tử (Zeng et al., 2020). Ngoài ra, các công trình nghiên cứu thực nghiệm trên tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub> dạng khiếm khuyết, có thể điều chỉnh được các đặc tính quang điện tử và xúc tác của lớp vật liệu này (Liang et al., 2020).

Các công trình nghiên cứu trong nước về các vật liệu bán dẫn có cấu trúc vòng năm, đặc biệt là p-PdSe<sub>2</sub> đã được công bố cho thấy được các đặc tính điện tử và quang điện tử có thể định hướng ứng dụng được cho ngành công nghệ bán dẫn (Tien et al., 2022). Ngoài ra, các hiệu ứng hấp phụ phân tử hữu cơ của p-PdSe<sub>2</sub> dạng khiếm khuyết cũng vừa được công bố (Tien et al., 2024), cho thấy được khả năng ứng dụng trong cảm biến khí và cảm biến trong y sinh. Gần đây, vật liệu 2D p-PdSe<sub>2</sub> được bóc tách thành công thông qua phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD), được nuôi trên đế graphene SiC(0001), độ rộng vùng cấm đo được chính xác 1.15 eV bằng phương pháp epitaxy chùm tia phân tử (MBE). Các tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub> bóc tách được có khoảng cách các lớp là 3.90 Å (En Li et al., 2018). Các nghiên cứu về độ ổn định cấu trúc của các chấm lượng tử, các đặc tính điện tử và quang điện tử của các chấm lượng tử QD-PdSe<sub>2</sub> cũng cho thấy sự ổn định và khả năng ứng dụng của các mẫu chấm lượng tử này (Thao et al., 2024). Tuy nhiên, các nghiên cứu về các thông số ổn định cấu trúc hai chiều của p-PdSe<sub>2</sub> đã lớp làm cơ sở cho nghiên cứu, tổng hợp và

giải thích cho thực nghiệm vẫn còn khá hạn chế. Vì vậy, độ ổn định cấu trúc của các tấm đơn lớp, đa lớp của vật liệu này được nghiên cứu nhằm có cơ sở dữ liệu đầy đủ để làm tài liệu tham khảo cho thực nghiệm và tiến tới nghiên cứu sâu hơn về các đặc tính điện tử và các hiệu ứng mới của lớp vật liệu 2D p-PdSe<sub>2</sub>.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chúng tôi xây dựng cấu trúc 2D p-PdSe<sub>2</sub> dạng ngũ giác đơn lớp, hai lớp (với khoảng cách ban đầu thay đổi) và ba lớp, sau đó tiến hành tối ưu cấu trúc và khảo sát sự ổn định cấu trúc. Các tính toán tối ưu cấu trúc bằng cách sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT, trong phép tính gần đúng GGA của Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), thể tương tác Van-der-Waals Grimme cho DFT-D, được thực hiện bởi gói phần mềm CASTEP với hệ cơ sở sóng phẳng (Stewart et al., 2009) trong điều kiện lưới k-point 1x1x1 theo ba phương x : y : z với năng lượng cut-off là 600 eV. Áp vùng chân không 15 Å theo phương x vuông góc với mặt phẳng tâm (Jifeng et al., 2015) để tránh tương tác làm ảnh hưởng đến các cấu trúc tối ưu.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

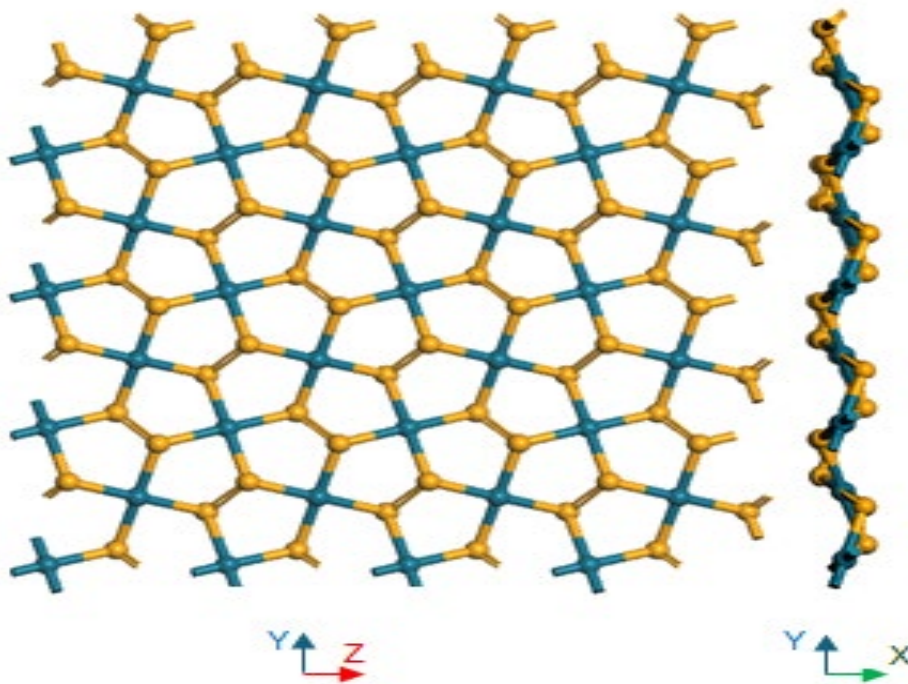
Đầu tiên chúng tôi khảo sát sự ổn định của các cấu trúc, năng lượng liên kết  $E_B$  của đơn lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub> sau tối ưu được xác định theo công thức sau (Yuan et al., 2017):

$$E_B = \frac{(E_{total} - n_{Pd}E_{Pd} - n_{Se}E_{Se})}{n_{Pd} + n_{Se}}, \quad (1)$$

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

Kết quả cho thấy năng lượng liên kết của các mẫu 2D p-PdSe<sub>2</sub> là -23.53 eV. Kết quả cũng cho thấy mẫu ổn định về mặt nhiệt động học. Điều này chỉ ra được sự ổn định của các cấu trúc 2D p-PdSe<sub>2</sub> với năng lượng liên kết ở mức khá thấp.

Các thông số về độ dài liên kết trước và sau tối ưu nhìn chung có sự thay đổi không đáng kể, thấp hơn 2.5% so với cấu trúc chưa tối ưu, các độ dài liên kết có sự thay đổi lớn nhất phân bố đều khắp bề mặt tấm 2D mà chúng tôi khảo sát.



**Hình 1. Cấu trúc 2D p-PdSe<sub>2</sub> top view và side view với quả cầu màu xanh lá đại diện cho nguyên tử Pd và quả cầu màu vàng đại diện cho nguyên tử Se**

Chiều dài liên kết trung bình của các liên kết Pd-Se và liên kết Se-Se ở các cấu trúc sau tối ưu được thống kê chi tiết trong Bảng 1. Kết quả cho thấy, các tấm 2D sau tối ưu có độ dài liên kết dài hơn so với

trước tối ưu ở cả liên kết đơn Pd-Se và liên kết đôi Se-Se cho thấy độ vênh (buckling) của cấu trúc sau tối ưu tăng lên. Các độ dài liên kết ở các mẫu đơn và mẫu ghép khá tương đồng nhau sau tối ưu.

**Bảng 1. Giá trị trung bình của các độ dài liên kết trước và sau tối ưu của mẫu 2D p-PdSe<sub>2</sub>**

Liên kết \ Mẫu	Trước tối ưu	Đơn lớp sau tối ưu	Hai lớp sau tối ưu	Ba lớp sau tối ưu
Pd-Se	2.438	2.450	2.451	2.447
Se-Se	2.328	2.359	2.357	2.361

Ghi chú: Chiều dài được tính bằng đơn vị Å

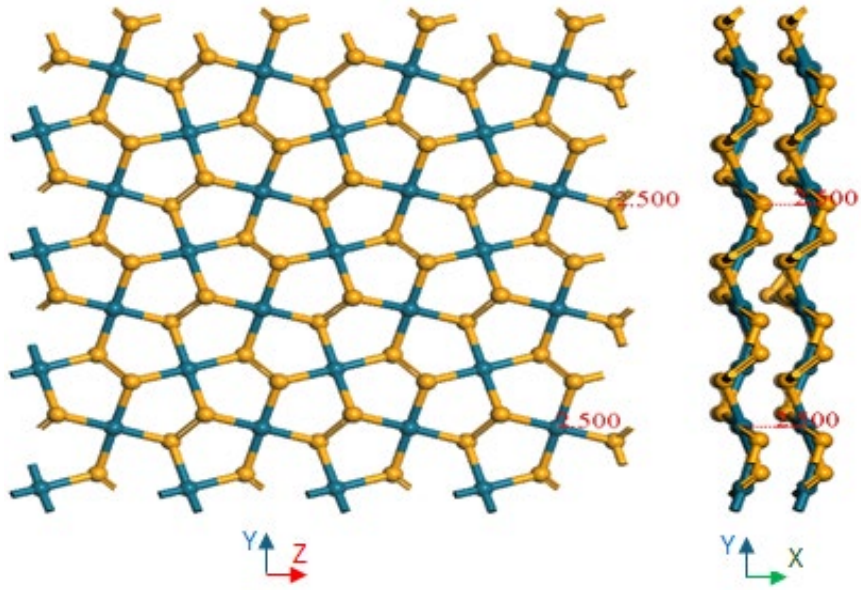
Với sự ổn định cấu trúc của tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub> đơn lớp, hai mẫu đơn lớp được tiến hành ghép xếp chồng lên nhau, với sự tính toán cẩn thận lực tương tác Van-Der-Waals và độ vênh của cấu trúc (Gudelli, et al., 2021). Khoảng cách giữa hai lớp được thay đổi từ 2.5-4.6 Å, với mỗi bước thay đổi là 0.3 Å. Các góc nhìn và khoảng cách được thay đổi trước tối ưu được minh họa ở Hình 2 và Hình 3.

Khoảng cách sau tối ưu của hai lớp ghép ở các mẫu dao động từ 3.869-3.972 Å (Hình 4). Với

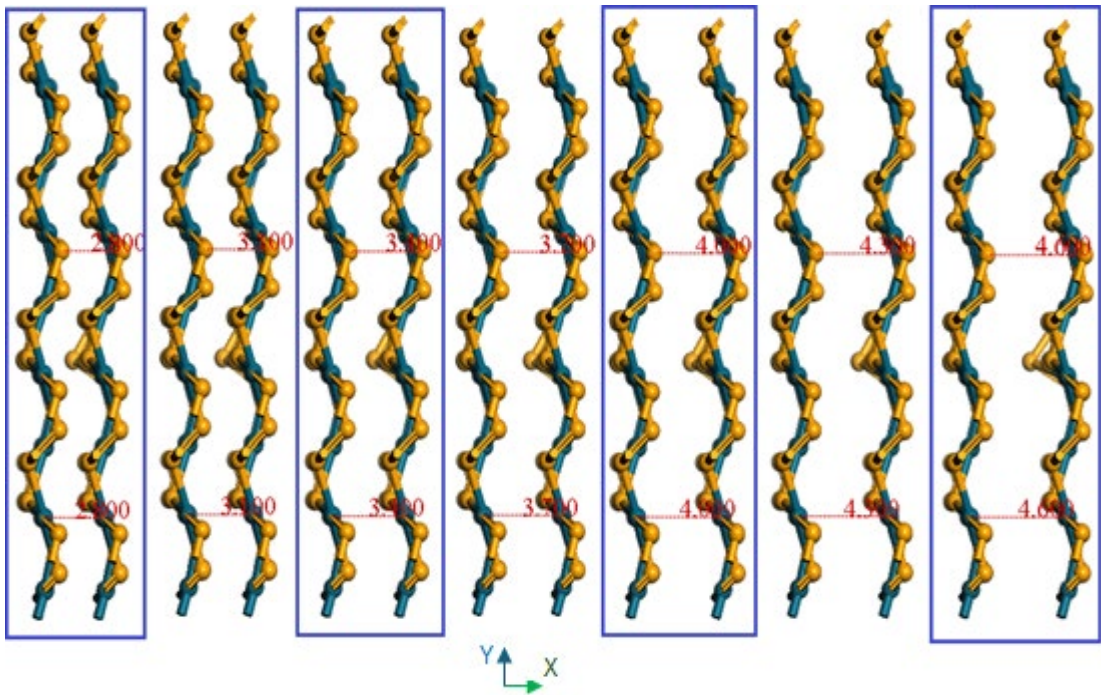
khoảng cách của hai lớp ghép trung bình được tính toán được là 3.912 Å. Điều này phù hợp với kết quả thực nghiệm là 3.9 Å đã được công bố trước đó (En Li et al., 2018), từ đó làm cơ sở để tính toán các đặc tính vật lý của các mẫu đa lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub>.

Để xác định độ ổn định cấu trúc của các mẫu sau tối ưu, năng lượng hình thành của mẫu gồm các lớp ghép được tính toán với công thức (Qingqing et al., 2022):

$$E_{form} = E_{total} - nE_{PdSe_2}, \tag{2}$$



Hình 2. Ghép hai tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub> với khoảng cách 2.5 Å. (top view và side view)



Hình 3. Ghép hai tấm 2D p-PdSe<sub>2</sub> với khoảng cách từ 2.8-4.6 Å

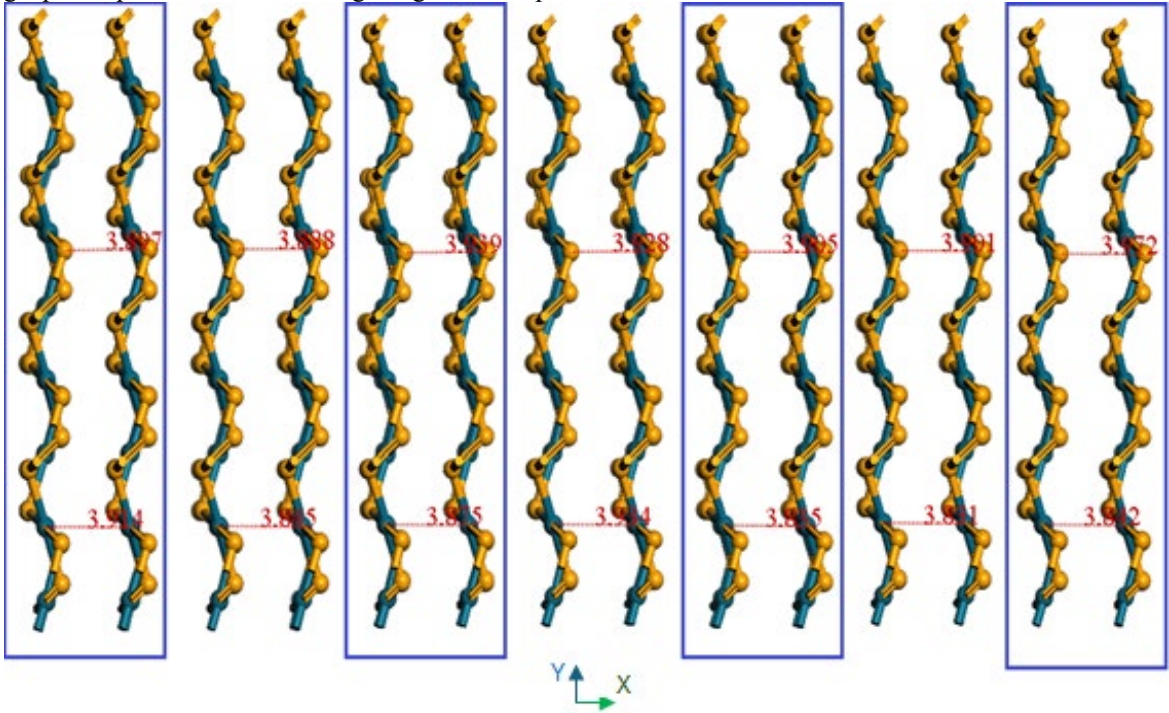
với  $E_{form}$  là năng lượng hình thành cho mẫu ghép 2D p-PdSe<sub>2</sub>,  $E_{total}$  là năng lượng tổng của mẫu sau tối ưu,  $E_{pdse_2}$  là năng lượng của lớp đơn 2D p-PdSe<sub>2</sub>,  $n$  là số lớp ghép lên nhau. Kết quả tính toán cho thấy các mẫu sau tối ưu có mức năng

lượng hình thành trung bình vào khoảng -16.92 eV. Kết quả tính toán năng lượng hình thành và khoảng cách của các lớp sau tối ưu được tổng hợp trong Bảng 2. Tất cả các khoảng cách sau tối ưu của các mẫu phù hợp với kết quả thực nghiệm, mẫu có năng lượng hình thành thấp nhất là -17.00 eV điều này

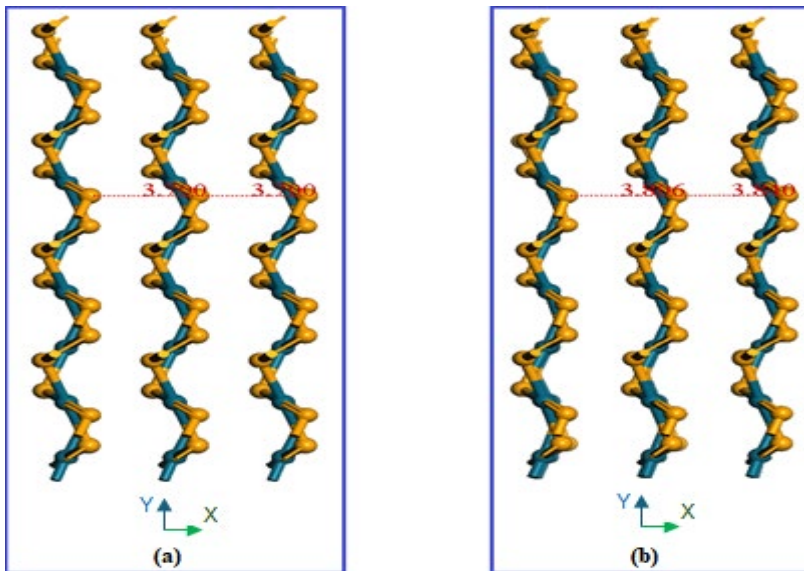


phần nào chứng minh được các kết quả từ thực nghiệm, làm cơ sở tham khảo cho các nghiên cứu tiếp theo và tổng hợp vật liệu 2D p-PdSe<sub>2</sub>. Tiếp đến mẫu có năng lượng hình thành thấp nhất là -17.00 eV được chọn, với khoảng cách hai lớp trước tối ưu là 3.7 Å để hình thành cấu trúc p-PdSe<sub>2</sub> ba lớp (Hình 5). Kết quả cho thấy khoảng cách sau tối ưu của mẫu ghép ba lớp khá ổn định và tương đồng với hai lớp,

với khoảng cách hai lớp lần lượt là 3.806 Å và 3.840 Å. Năng lượng hình thành được tính toán theo công thức (2) là -25.00 eV. Kết quả về khoảng cách của các lớp có độ chênh lệch rất nhỏ, thể hiện sự ổn định trong cấu trúc và không có sự thay đổi lớn so với mẫu ghép hai lớp, điều này là tín hiệu tốt để tiếp cận được cấu trúc khối của lớp vật liệu này.



Hình 4. Các khoảng cách sau khi tối ưu của các lớp ghép 2D p-PdSe<sub>2</sub>



Hình 5. Cấu trúc p-PdSe<sub>2</sub> ba lớp trước tối ưu (a) và sau khi tối ưu (b)

**Bảng 2. Khoảng cách sau tối ưu và năng lượng hình thành của lớp ghép 2D-PdSe<sub>2</sub>**

Khoảng cách trước tối ưu	Khoảng cách sau tối ưu	Năng lượng hình thành E <sub>form</sub>
2.5	3.869	-16.82
2.8	3.897	-16.87
3.1	3.888	-16.95
3.4	3.939	-16.95
3.7	3.928	-17.00
4.0	3.905	-16.89
4.3	3.901	-16.88
4.6	3.972	-16.97

Ghi chú: Khoảng cách được tính bằng đơn vị Å, năng lượng hình thành được tính bằng đơn vị eV

#### 4. KẾT LUẬN

Tóm lại, trong nghiên cứu này, sự ổn định cấu trúc của đơn lớp và đa lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub> đã được khảo sát. Cụ thể, năng lượng liên kết của đơn lớp, các chiều dài liên kết trước và sau tối ưu, khoảng cách của các đa lớp sau tối ưu và năng lượng hình thành của các lớp ghép đã được tính toán. Kết quả cho thấy, cấu trúc đơn lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub> có năng lượng liên kết -23.53 eV, cho thấy sự ổn định cấu trúc so với các công bố trước đó. Các mẫu ghép đa lớp cũng

cho kết quả ổn định về khoảng cách giữa các lớp ghép, khoảng cách giữa hai lớp trung bình là 3.912 Å, kết quả này phù hợp với khoảng cách các lớp từ thực nghiệm, với năng lượng hình thành của mẫu ghép ổn định nhất là -17.00 eV cho mẫu hai lớp và -25.00 eV cho mẫu ba lớp. Các dữ liệu này cung cấp một cơ sở vững chắc để giải thích cho các kết quả thực nghiệm, đồng thời chứng minh được sự ổn định của cấu trúc đa lớp 2D p-PdSe<sub>2</sub>. Sự tương đồng và ổn định trong khoảng cách giữa các lớp cho thấy cấu trúc 2D p-PdSe<sub>2</sub> có độ ổn định tốt và có thể ghép các lớp lại với nhau thành vật liệu khối. Điều này cũng làm nền tảng để tính toán độ bền của các dao động mạng tinh thể (phổ phonon), cấu trúc vùng năng lượng, hệ số hấp thụ quang, ... với các cấu trúc dị chất của vật liệu 2D p-PdSe<sub>2</sub> trong các nghiên cứu tiếp theo. Các dữ liệu sẽ làm tài liệu tham khảo cho các nghiên cứu tổng hợp lớp vật liệu p-PdSe<sub>2</sub> thế hệ mới, có thể ứng dụng cho thực nghiệm.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Nam Cần Thơ, mã số: **C23.15** cùng với Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số: **B2023-TCT-03**.

Nghiên cứu được thực hiện bởi hệ thống máy tính hiệu năng cao của Lab MOMA, tòa nhà công nghệ cao ATL, Trường Đại học Cần Thơ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- En, L., Dongfei, W., Pen, F., Ruizi, Z., Yu-Yang, Z., Geng, L., Jinhai, M., Yeliang, W., Xiao, L., Shixuan, D., & Hong-Jun, G. (2018). Construction of bilayer PdSe<sub>2</sub> on epitaxial graphene. *Nano Research*, 11, 5858-5865. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2090-0>
- Gudli, K. V., & Guo, G. J. (2022). Large bulk photovoltaic effect and second-harmonic generation in few-layer pentagonal semiconductors PdS<sub>2</sub> and PdSe<sub>2</sub>. *New J. Phys.* 23093028. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac231c>
- Jifeng, S., Hongliang, S., Siegrist, T., & David, J. S. (2015). Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer PdSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters* 107(15), 153902. <https://doi.org/10.1063/1.4933302>
- 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>
- Novoselov, K. S., Mishchenko, A. & Neto, A. H. C. (2016) 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* 2016, 353, aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>
- Puretzky, A. A., Oyedele, A.D., Xiao, K., Haglund, A.V., & Sumpter, B.G. (2018). Anomalous interlayer vibrations in strongly coupled layered PdSe<sub>2</sub>. *2D Mater.* 5(3), 35016 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aabe4d>
- Qingqing, L., Shaoqian, Y., Xiaoxin, S., Zhen, F., & Xianqi, D. (2022). SiC<sub>2</sub>/BP<sub>5</sub>: A pentagonal van der Waals heterostructure with tunable optoelectronic and mechanical properties. *Surface Science*, 606, 154857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154857>
- Stewart, J. C., Matthew, D. S., Chris, J. P., Phil, J. H., Keith, R., & Mike, C. P. (2009). First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr.* 220(2005), 567–570 <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
- Sun, J., H. Shi, T., & Siegrist, D.J. (2015). Singh, Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer PdSe<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.* 107(15), 153902. <https://doi.org/10.1063/1.4933302>
- Thào, 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 PdSe<sub>2</sub> 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>
- Tien, N. T., Dang, N. H., Thao, P. T. B., Dien, V. K., Hoat, D. M., & Khanh, N. D (2024). Adsorption effects of acetone and acetonitrile on defected penta-PdSe<sub>2</sub> nanoribbons: a DFT study. *RSC Adv.*, 2024, 14, 16445.  
<https://doi.org/10.1039/d4ra02368d>
- Tien, N. T., Thao, P. T. B., & Khanh, N. D. (2022). 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>
- Tien, N. T., Thao, P. T. B., Khanh, N. D., Dang, N. H., & Dien, V. K (2023). Insights into Structural, Electronic, and Transport Properties of Pentagonal PdSe<sub>2</sub> Nanotubes Using First-Principles Calculations. *Nanomaterials*, 13, 1728. <https://doi.org/10.3390/nano13111728>
- Wang, Q. H.; Kalantar-Zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N & Strano, M. S. (2012) Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 699–712.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- 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>