

Nghiên cứu tính chất quang-điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh dựa trên nguyên lý bán đầu

Đặng Minh Triết^{1,*}, Nguyễn Võ Anh Duy², Nguyễn Thị Bảo Trang^{2,3}, Trương Quốc Tuấn¹, Văn An Đình⁴



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3/2, Quận Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam.

²Đại học FPT, 600 Nguyễn Văn Cừ, Quận Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam.

³Phổ thông Cao đẳng FPT Polytechnic, Nguyễn Văn Linh, Quận Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam.

⁴Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

Liên hệ

Đặng Minh Triết, Khoa Sư Phạm, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3/2, Quận Ninh Kiều, Cần Thơ, Việt Nam.

Email: dmtriet@ctu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 24-12-2021
- Ngày chấp nhận: 21-6-2022
- Ngày đăng: 30-6-2022

DOI: 10.32508/stdjns.v6i2.1158



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) với phiếm hàm tương quan trao đổi xấp xỉ gradient tổng quát Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) để khảo sát tính chất quang điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh thuần và khuyết tật dạng đơn. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng chấm lượng tử phosphorene xanh thể hiện tính chất bán dẫn với độ rộng vùng cấm xấp xỉ 2,56 eV – 2,80 eV và có xu hướng giảm khi tăng kích thước chấm lượng tử. Khi có sự xuất hiện của khuyết tật đơn, độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử này giảm đáng kể so với vật liệu thuần tương ứng. Đồng thời, trong cấu trúc vùng năng lượng của các mẫu khuyết tật đơn, chúng tôi quan sát được sự xuất hiện của vạch năng lượng trung gian (vạch polaron) ở gần mức Fermi. Các vạch năng lượng này thể hiện sự giam cầm điện tử địa phương do sự mất cân bằng điện tử của trạng thái khuyết tật gây ra. Hệ số hấp thụ quang của chấm lượng tử khuyết tật tăng lên đáng kể trong vùng ánh sáng khả kiến. Sự xuất hiện của vạch polaron trong cấu trúc vùng năng lượng dẫn đến sự hình thành đỉnh phổ quang học mới trong vùng ánh sáng khả kiến. Kết quả nghiên cứu này cho thấy sự ảnh hưởng rõ nét của khuyết tật trong việc thay đổi hiệu suất chuyển đổi năng lượng của các tấm pin năng lượng mặt trời có tích hợp chấm lượng tử phosphorene xanh.

Từ khoá: chấm lượng tử, phosphorene xanh, tế bào năng lượng mặt trời

MỞ ĐẦU

Vật liệu hai chiều đầu tiên được biết đến là graphene đơn lớp được giới thiệu bởi Geim và Novoselov năm 2004¹. Graphene sở hữu những tính năng cơ, nhiệt, điện đặc biệt nhờ cấu trúc tổ ong lục giác đối xứng điển hình. Cấu trúc bền vững của graphene (khả năng chịu nhiệt và biến dạng tốt) hứa hẹn khả năng ứng dụng loại vật liệu này cho ngành công nghiệp bán dẫn vốn chủ yếu dựa vào các vật liệu silicon dioxide. Tuy nhiên, do graphene đơn lớp không có độ rộng vùng cấm nên việc ứng dụng loại vật liệu này vào ngành công nghiệp bán dẫn trở nên phức tạp hơn. Trong những năm gần đây, các nghiên cứu về vật liệu hai chiều (2D) được đặc biệt chú ý cả trong tính toán lý thuyết lẫn thực nghiệm như boron nitride², MoS₂³, silicene⁴...

Năm 2014, vật liệu phosphorene đen lần đầu tiên được tách lớp thành công từ vật liệu khối⁵ và được nghiên cứu khá chi tiết nhằm tích hợp trong các thiết bị transistor trường (field effect transistors – FET) và các thiết bị quang điện tử^{6,7}. Song song đó, các mô phỏng nhiệt động học phân tử về các quá trình chuyển pha cho thấy, ngoài cấu trúc phosphorene đen, phosphorene còn tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau^{8,9} và trong đó, cấu trúc phosphorene xanh (BlueP) được

xem là cấu trúc ổn định nhất^{9,10}. Năm 2016, Zhang và các cộng sự đã tổng hợp thành công BlueP bằng phương pháp lắng đọng chùm tia phân tử phosphorene đen trên đế Au (111)¹¹⁻¹³, BlueP cũng được dự đoán sẽ trở thành một ứng cử viên sáng giá cho loại vật liệu bán dẫn thấp chiều với hàng loạt các ứng dụng tiềm năng trong thiết bị nano quang điện tử trong tương lai gần¹⁴⁻¹⁷. BlueP có cấu trúc tổ ong lục giác điển hình tựa graphene nhưng BlueP vượt trội hơn graphene về khả năng truyền dẫn điện tử với độ rộng vùng cấm xấp xỉ 2,0 eV⁵. Đồng thời, nhờ cấu hình có độ mập mô cao trong không gian, độ linh động điện tử của BlueP tốt hơn nhiều so với graphene, vượt hơn 10³ cm²·V⁻¹·s⁻¹ và có khả năng thay đổi rõ nét dưới các tác động lên cấu trúc như biến dạng^{11,18}, đặt biệt là các khuyết tật^{19,20}.

Hơn thế nữa, năm 2015, Zhang và cộng sự đã tạo nên bước đột phá với việc tổng hợp thành công chấm lượng tử phosphorene đen²¹. Chấm lượng tử này có các đặc tính điện tử và quang học vượt trội đã được khai thác cho các thiết bị ghi nhớ²¹, các cảm biến khí và độ ẩm^{21,22}, cũng như việc ứng dụng vào các liệu pháp quang nhiệt điều trị²³. Theo các nghiên cứu đã được công bố trước đó, khuyết tật trong vật liệu chấm lượng tử có thể làm thay đổi độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử ZnO²⁴ cũng như dịch chuyển phổ hấp

Trích dẫn bài báo này: Triết D M, Duy N V A, Trang N T B, Tuấn T Q, Đình V A. **Nghiên cứu tính chất quang-điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh dựa trên nguyên lý bán đầu.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 6(2):2131-2140.

thụ quang của chấm lượng tử graphene²⁵. Tính chất quang điện tử của vật liệu chấm lượng tử BlueP có khả năng được điều khiển thông qua khuyết tật: Một điều phải thừa nhận là trong quá trình chế tạo vật liệu thấp chiều, khuyết tật là điều không thể tránh khỏi. Trong kỹ thuật, các khuyết tật có thể dễ dàng được tạo ra bằng cách chiếu xạ ion hoặc điện tử lên bề mặt vật liệu, các khuyết tật này có thể được điều chỉnh một cách chủ động cho những mục đích ứng dụng khác nhau. Điều thú vị là khuyết tật được cho là có ý nghĩa hơn trong các cấu trúc nano thấp chiều^{26,27}. Sự thay đổi tính chất quang điện tử do khuyết tật có thể góp phần làm tăng cường hiệu suất chuyển đổi của các thiết bị điện tử, đặc biệt là các tấm pin năng lượng mặt trời chấm lượng tử. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chủ động tạo ra các khuyết tật dạng đơn để khảo sát sự ảnh hưởng của khuyết tật lên tính chất quang-điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh. Dựa trên sự thay đổi của phổ hấp thụ quang học của chấm lượng tử phosphorene xanh thuần và khuyết tật đơn, chúng tôi có thể dự đoán được khả năng ứng dụng của chấm lượng tử phosphorene xanh trong việc chế tạo các tấm pin mặt trời thế hệ mới.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được tính hợp trong phần mềm VASP^{28,29} để nghiên cứu tính chất quang điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh. Chúng tôi sử dụng phiếm hàm tương quan trao đổi xấp xỉ gradient tổng quát GGA dưới dạng PBE³⁰ để tối ưu hóa. Số k-point được chọn trong vùng Brillouin là điểm đối xứng Gamma, ngưỡng hội tụ cho các tính toán trường tự hợp được đặt ở 10^{-5} eV/nguyên tử và điều kiện tối ưu về lực Hellmann – Feynman tác động lên nguyên tử nhỏ hơn 0.01 eV/Å. Chúng tôi khảo sát bốn chấm lượng tử BlueP thuần (BluePQD thuần) với hình dạng và kích thước khác nhau và bốn chấm lượng tử BlueP khuyết tật dạng đơn (BluePQD-SV) tương ứng với bốn mẫu thuần. Bốn cấu hình BluePQD thuần gồm: hình tam giác nhỏ, tam giác lớn, hình thoi và lục giác lớn với tổng số nguyên tử tương ứng của mỗi mẫu là 34, 44, 48 và 60. Tất cả các mẫu BluePQD thuần và BluePQD-SV trong nghiên cứu này đều được thụ động biên bằng các nguyên tử hydro nhằm trung hòa các liên kết tự do.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất quang điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh thuần

Cấu trúc hình học

Các cấu hình của BluePQD thuần sau tối ưu được trình bày như Hình 1, các quả cầu màu hồng nhạt

đại diện cho các nguyên tử hydro gắn ở biên và các quả cầu màu tím tượng trưng cho các nguyên tử phospho. BluePQD có cấu trúc dạng tổ ong gấp khúc, đồng nghĩa các nguyên tử phospho trong các mẫu nghiên cứu không đồng phẳng, điều này dễ nhận thấy hơn khi quan sát mẫu từ mặt bên (Hình 1).

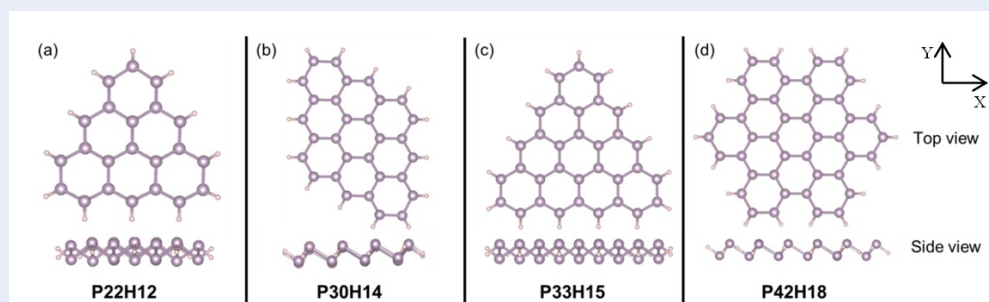
Sau khi được tối ưu hóa, hình dạng và kích thước của các mẫu thay đổi không đáng kể, độ dài liên kết trước tối ưu của P-P là 2,40 Å, sau tối ưu liên kết P-P có xu hướng giảm và độ dài liên kết P-P vào khoảng 2,25 Å. Đường kính mẫu (d) trong nghiên cứu được xác định là đoạn thẳng dài nhất nối liền hai nguyên tử hydro bất kì (Bảng 1). Kích thước các mẫu BluePQD được định nghĩa theo đường kính của mẫu. Bảng 1 cho thấy, kích thước của chấm lượng tử nhìn chung tăng khi số lượng nguyên tử trong chấm lượng tử tăng. Tuy nhiên, số lượng nguyên tử trong chấm lượng tử không phải là thông số quan trọng nhất để xác định kích thước của chấm lượng tử. Hình thái học của chấm lượng tử là yếu tố chủ đạo ảnh hưởng đến kích thước của chấm lượng tử. Cụ thể là, BluePQD P30H14 có số lượng nguyên tử P nhỏ hơn nhiều so với BluePQD P42H18 nhưng lại có đường kính chấm lượng tử gần tương đồng nhau.

Tính chất điện tử

Độ rộng vùng cấm và cấu trúc vùng năng lượng của các mẫu BluePQD thuần được trình bày lần lượt như trong Bảng 1 và Hình 2. BluePQD thuần có tính bán dẫn với độ rộng vùng cấm xấp xỉ 2,56 eV – 2,80 eV, lớn hơn giá trị khoảng 2,0 eV của BlueP thuần hai chiều đã được công bố trước đó^{10,19}. Nhìn chung, ở trạng thái cơ bản, độ rộng vùng cấm của các mẫu BluePQD thuần giảm khi kích thước của chúng được tăng lên. Điều này phù hợp với lý thuyết về chấm lượng tử và của một số loại vật liệu khác³¹⁻³⁵. Cần lưu ý rằng, có 2 xu hướng thay đổi độ rộng vùng cấm theo kích thước của chấm lượng tử: ở trạng thái cơ bản, độ rộng vùng cấm sẽ giảm khi kích thước của chấm lượng tử tăng. Tuy nhiên, ở trạng thái kích thích, độ rộng vùng cấm sẽ tăng khi tăng kích thước của chấm lượng tử. Độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử ở trạng thái kích thích nhỏ hơn độ rộng này ở trạng thái cơ bản nên dù xu hướng độ rộng vùng cấm ở trạng thái kích thích thay đổi ngược lại ở độ rộng ở trạng thái cơ bản, hai xu hướng thay đổi này hoàn toàn không mâu thuẫn lẫn nhau. Sự thay đổi độ rộng vùng cấm này đã được kiểm chứng ở chấm lượng tử graphene pha tạp Nitrogen bằng thực nghiệm³⁶ và mô phỏng DFT³⁷.

Tính chất quang

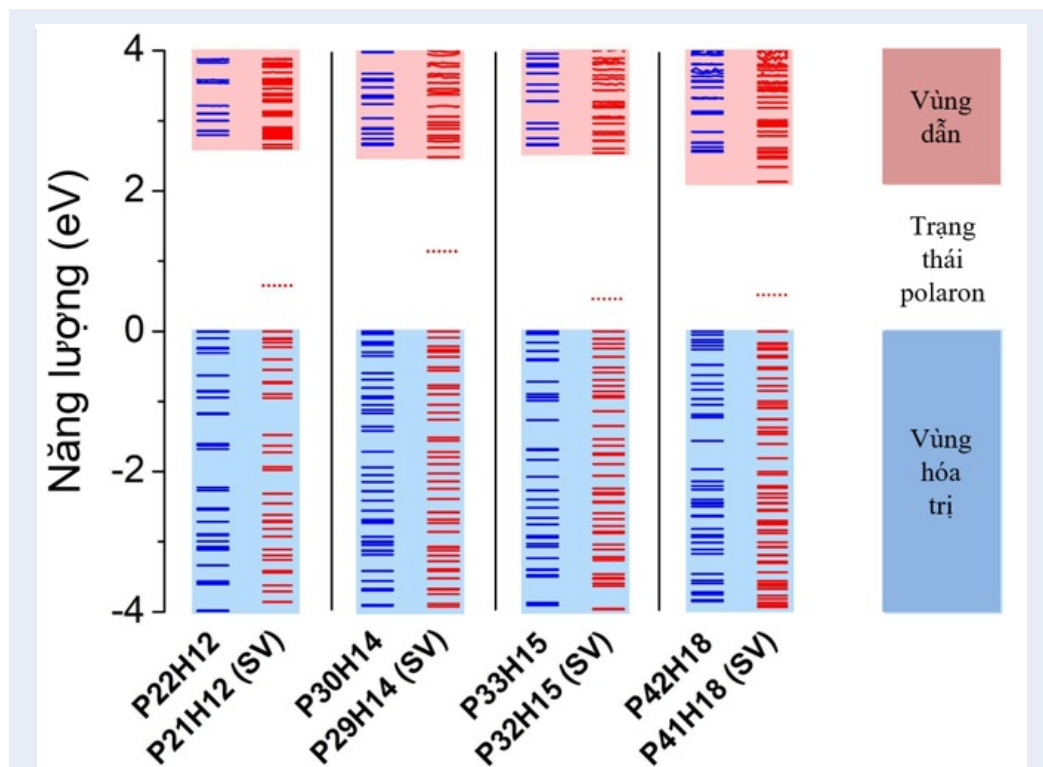
Hệ số hấp thụ quang của vật liệu là kết quả của quá trình chuyển dịch các vạch năng lượng trực tiếp từ



Hình 1: Cấu hình tối ưu hóa của các mẫu chấm lượng tử phosphorene xanh thuần. Hình (a) và (c) lần lượt là các cấu hình chấm lượng tử thuần hình tam giác nhỏ và lớn, (b) và (d) lần lượt là các cấu hình của chấm lượng tử thuần hình thoi và lục giác lớn.

Bảng 1: Kích thước và độ rộng vùng cấm của chấm lượng tử phosphorene xanh thuần.

BluePQD	P22H12	P30H14	P33H15	P42H18
d (Å)	12,28	17,53	15,49	17,52
Độ rộng vùng cấm (eV)	2,80	2,66	2,65	2,56



Hình 2: Cấu trúc vùng năng lượng của các chấm lượng tử phosphorene xanh bền vững ở trạng thái thuần và khuyết tật dạng đơn. Mức Fermi được đặt ở không.

vùng dẫn xuống vùng hóa trị, được tính toán thông qua hàm điện môi phức. Nếu như phần ảo của hàm điện môi phức cho biết giá trị vạch năng lượng chuyển dời tương ứng giữa vùng dẫn và vùng hóa trị thì phần thực của hàm điện môi phức sẽ cho ta biết các trạng thái kích thích plasmon (nếu có) của vật liệu ở tần số sóng ban đầu (tần số sóng bằng không). Khi vật liệu có tính chất dị hướng, năng lượng kích thích theo các phương khác nhau sẽ cho đồ thị hấp thụ quang khác nhau. Trong phần này, chúng tôi khảo sát hệ số hấp thụ quang của các mẫu BluePQD thuần theo một hàm của năng lượng photon tới trên cả hai phương x và y (Hình 3). Do cấu trúc đối xứng không gian khá cao của các mẫu BluePQD thuần, nhìn chung, hệ số hấp thụ quang trên hai phương x và y của mẫu BluePQD thuần có sự khác biệt không quá lớn: đỉnh hấp thụ quang cao nhất đều ở vùng năng lượng cao khoảng 5,0 eV – 5,4 eV (vùng UV-C).

Xét theo cả hai phương x và y, các mẫu BluePQD thuần nhạy quang và phổ hấp thụ quang trải dài từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại gần. Tuy trong vùng UV-A và ánh sáng khả kiến có xuất hiện một vài đỉnh hấp thụ nhưng các đỉnh này hầu như không rõ nét. Mẫu P22H12 có đỉnh hấp thụ quang cao nhất vào khoảng $7,310^4 \text{ cm}^{-1}$ ở năng lượng xấp xỉ 5,4 eV và sự hấp thụ quang có xu hướng tăng dần từ vùng ánh sáng đỏ đến ánh sáng tím trong toàn vùng ánh sáng khả kiến. Mẫu P42H18 có đỉnh hấp thụ cao nhất khoảng $5,710^4 \text{ cm}^{-1}$ ở năng lượng xấp xỉ 4,7 eV, đỉnh này dịch chuyển gần hơn về vùng ánh sáng khả kiến so với các mẫu còn lại. Hơn thế nữa, mẫu lục giác lớn này cho thấy xu hướng hấp thụ quang ở vùng năng lượng thấp vượt trội với sự hình thành các đỉnh con trong vùng UV-A cũng như vùng ánh sáng khả kiến, đặc biệt là đỉnh hấp thụ quang gần đạt $1,010^4 \text{ cm}^{-1}$ ở mức năng lượng 2,7 eV. Kết quả quang phổ hấp thụ này tương đồng với kết quả của Si Zhou và các CS^{33,35}.

Tính chất quang điện tử của chấm lượng tử phosphorene xanh khuyết tật

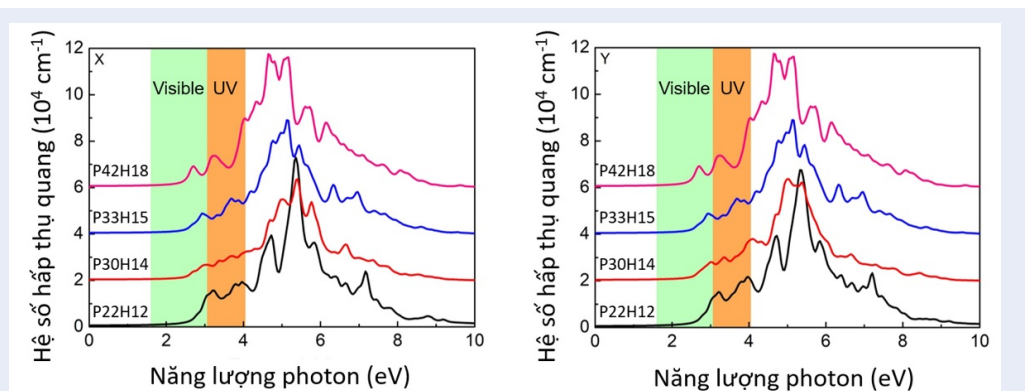
Cấu trúc hình học

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của khuyết tật dạng đơn lên hình thái học, cấu trúc quang điện tử của chấm lượng tử BluePQD, chúng tôi tiến hành thay thế một nguyên tử phospho bằng một lỗ trống. Hình 4a-d trình bày các vị trí khuyết tật đơn khả dĩ còn Hình 4e-f thể hiện cấu trúc tối ưu bền vững của từng chấm lượng tử tương ứng. Để so sánh độ bền vững của các cấu trúc khuyết tật này, chúng tôi tiến hành tối ưu hóa các chấm lượng tử BluePQD ở tất cả các vị trí khả dĩ và so sánh năng lượng hình thành của các chấm lượng tử này. Năng lượng hình thành khuyết tật SV được

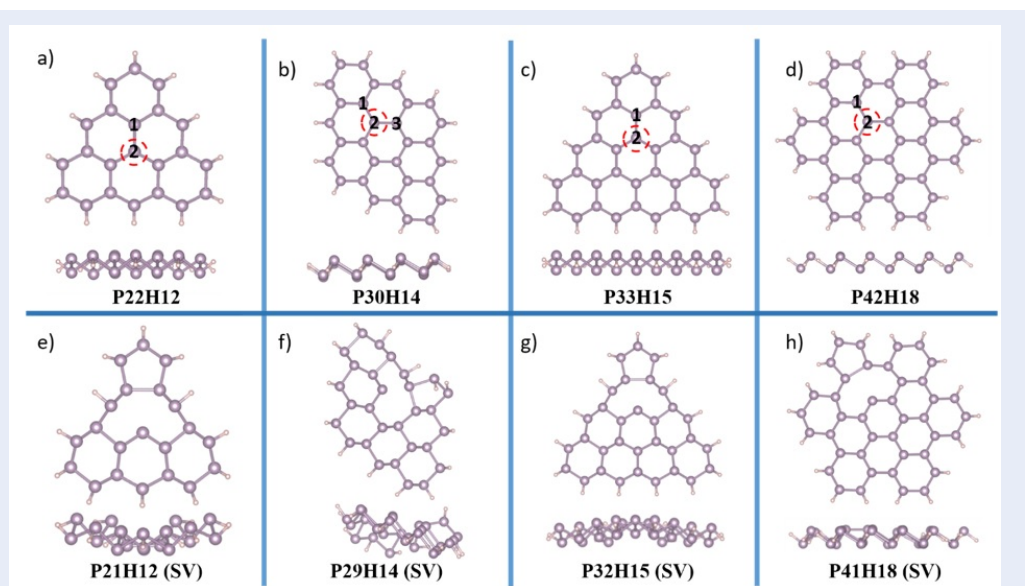
tính toán theo biểu thức^{17,38}, với và lần lượt là tổng năng lượng của BluePQD-SV và BluePQD thuần, là năng lượng của một nguyên tử phospho trong mẫu BluePQD thuần. Bảng 2 trình bày kích thước và năng lượng hình thành của các mẫu khuyết tật đơn được mô tả trong Hình 4a-d. Giá trị dương của năng lượng hình thành chứng tỏ các mẫu khuyết tật đơn kém bền vững hơn các mẫu thuần tương ứng. Điều này tương đồng với nghiên cứu gần đây của Xu và các CS³⁹. Mẫu có giá trị năng lượng hình thành nhỏ nhất chính là mẫu khuyết tật có xác suất hình thành cao nhất, hay nói cách khác là mẫu khuyết tật bền vững nhất. Điều thú vị là, các mẫu có vị trí khuyết tật càng đi sâu vào tâm của chấm lượng tử thì càng bền vững (giá trị năng lượng hình thành càng nhỏ). Kích thước của chấm lượng tử cũng càng nhỏ khi mẫu càng bền. Khi có sự xuất hiện khuyết tật, cấu hình của các mẫu BluePQD-SV thể hiện sự mất đối xứng (Hình 4), dẫn đến sự thay đổi tính chất quang điện tử so với BluePQD thuần.

Tính chất điện tử

Bảng 2 và Hình 2 cho thấy độ rộng vùng cấm của các mẫu BluePQD-SV giảm rõ rệt so với các mẫu BluePQD thuần tương ứng. Độ rộng vùng cấm được xác định bằng khoảng cách năng lượng từ đỉnh vùng hóa trị đến đáy của vùng dẫn. Đỉnh vùng hóa trị được đánh dấu bằng vùng tô màu xanh trong Hình 2. Đáy vùng dẫn được xác định từ các vạch nét đứt phía trên mức Fermi. Giản đồ cấu trúc vùng năng lượng xung quanh mức Fermi có dạng đường thẳng chứng tỏ năng lượng của electron bị lượng tử hóa, dẫn đến các electron này tồn tại như một nguyên tử cô lập. Điều đặc biệt là, trong cấu trúc vùng năng lượng ở trạng thái khuyết tật đơn, tất cả các mẫu khảo sát đều có sự xuất hiện các vạch nét đứt màu đỏ gần với mức Fermi và cách xa các vạch năng lượng khác trong vùng dẫn. Điều này thể hiện các vạch năng lượng này được giam cầm trên vùng dẫn của vật liệu hay còn được gọi là các “hạt năng lượng polaron” hay là các “giả hạt” (quasi-particles). Các hạt polaron này nằm trên vùng dẫn nên được gọi là các polaron dương. Các hạt polaron này được hình thành bởi sự mất cân bằng điện tử xung quanh vị trí khuyết tật do các hạt tải (charge carriers) và sự lệch mạng địa phương (self-induced distortion) gây ra⁴⁰. Cụ thể là, khi thay thế một nguyên tử phospho bằng một lỗ trống, lỗ trống này sẽ chiếm chỗ vị trí của nguyên tử phospho ban đầu, các nguyên tử phospho xung quanh lỗ trống sẽ co cụm lại bởi lực hút Coulomb làm cho các nguyên tử phospho xung quanh sẽ có sự lệch mạng địa phương (local distortion). Khi đó, hạt polaron dương được hình thành. Các trạng thái polaron mới xuất hiện



Hình 3: Hệ số hấp thụ quang của chấm lượng tử phosphorene xanh thuần trên hai phương x và y. Vùng được tô màu lục và màu cam lần lượt biểu thị cho vùng ánh sáng khả kiến và vùng UV-A.



Hình 4: Cấu hình tối ưu hóa của chấm lượng tử phosphorene xanh khuyết tật. Hình (e) và (g) lần lượt là các cấu hình chấm lượng tử khuyết tật hình tam giác với hai kích thước khác nhau, (f) và (h) lần lượt là các cấu hình BluePQD-SV hình thoi và lục giác lớn. Nguyên tử phospho bị khuyết tại những vị trí trong đường tròn đứt khúc màu đỏ.

Bảng 2: Kích thước, năng lượng hình thành khuyết tật và độ rộng vùng cấm của các chấm lượng tử phosphorene xanh khuyết tật đơn. Các giá trị trong mỗi cột, từ trái qua phải, tương ứng với vị trí khuyết tật ở Hình 4 theo thứ tự từ nhỏ đến lớn.

BluePQD-SV	P21H12	P29H14	P32H15	P41H18
d (Å)	12,61/12,5	17,94/17,68/16,52	15,67/15,55	17,74/17,65
E _f (eV)	1,92/1,83	1,94/1,89/1,40	2,19/1,91	2,31/2,26
Độ rộng vùng cấm (eV)	0,65/0,63	0,47/0,62/1,14	0,46/0,61	0,52/0,72

này có vai trò quan trọng trong việc điều khiển quá trình khuếch tán của các hạt tải điện tự do trong các chấm lượng tử cũng như trong các vật liệu pin thế hệ mới⁴⁰. Đối với vật liệu nhạy quang, các vạch polaron này cũng dự đoán sự xuất hiện của các vạch phổ hấp thụ quang mới trong vùng năng lượng thấp.

Tính chất quang

Chúng tôi tiếp tục khảo sát sự ảnh hưởng của khuyết tật đơn đến khả năng hấp thụ quang của các mẫu BluePQD-SV. Hình 5 cho thấy rằng đồ thị hấp thụ quang của chấm lượng tử thuần và chấm lượng tử khuyết tật đơn tương đối tương đồng nhau và đỉnh hấp thụ quang của chấm lượng tử khuyết tật nhìn chung (trừ mẫu P29H14-SV) thấp hơn đỉnh hấp thụ quang của chấm lượng tử thuần (Hình 5 và Bảng 3). Tuy nhiên, khi đổi chiều cấu trúc tối ưu của các chấm lượng tử khuyết tật đơn (Hình 4) và các đường cong biểu diễn cho sự hấp thụ quang của các mẫu này (Hình 5), chúng ta dễ dàng nhận ra điểm thú vị là hệ số hấp thụ quang của mẫu P29H14-SV được tăng cường đáng kể (Bảng 3) khi cấu trúc tối ưu của chấm lượng tử thể hiện tính bất đối xứng hình học rõ nét. So với 3 mẫu chấm lượng tử còn lại, mẫu P29H14-SV thể hiện sự bất đối xứng trên cả hai phương x và y. Đặc biệt, trên phương y, mẫu P29H14-SV thể hiện sự mập mờ rõ nét (Hình 4). Chính vì vậy, đỉnh hấp thụ quang học trên phương y tăng 1,8 lần so với đỉnh hấp thụ quang của mẫu thuần tương ứng (Bảng 3). Thậm chí, trong vùng tử ngoại, ở mức năng lượng photon 3,4eV, hệ số hấp thụ quang trên phương y của P29H14-SV tăng 2,8 lần so với hệ số hấp thụ quang của mẫu P30H14. Điều này cho thấy, hình thái học của chấm lượng tử quyết định khả năng hấp thụ quang của vật liệu.

Xét về mặt kích thước, BluePQD-SV có số lượng nguyên tử P càng lớn thì phổ hấp thụ quang có xu hướng dịch chuyển về vùng quang phổ nhìn thấy nhiều hơn. Tuy nhiên, như phân tích ở trên, cường độ đỉnh hấp thụ quang không phụ thuộc vào kích thước của chấm lượng tử mà chủ yếu phụ thuộc vào hình thái học của chúng. Cụ thể là, trong khu vực ánh sáng nhìn thấy và vùng tử ngoại, với cùng một hình thái học, mẫu tam giác nhỏ P21H12-SV và tam giác lớn P32H15-SV có phổ hấp thụ quang gần như tương đồng nhau. Trong bốn mẫu chấm lượng tử được nghiên cứu, mẫu P42H18 có số lượng nguyên tử P nhiều nhất và cũng là mẫu chấm lượng tử nhạy quang nhất nhưng khi có sự xuất hiện của khuyết tật, hệ số hấp thụ quang của mẫu P41H18-SV gần như không có sự khác biệt rõ nét so với các mẫu còn lại, thậm chí, hệ số hấp thụ quang của P41H18-SV còn kém hơn mẫu P29H14-SV. Kết quả này cho thấy kích

thước của chấm lượng tử không phải là yếu tố quyết định cho khả năng hấp thụ quang của vật liệu phosphorene xanh khuyết tật đơn.

KẾT LUẬN

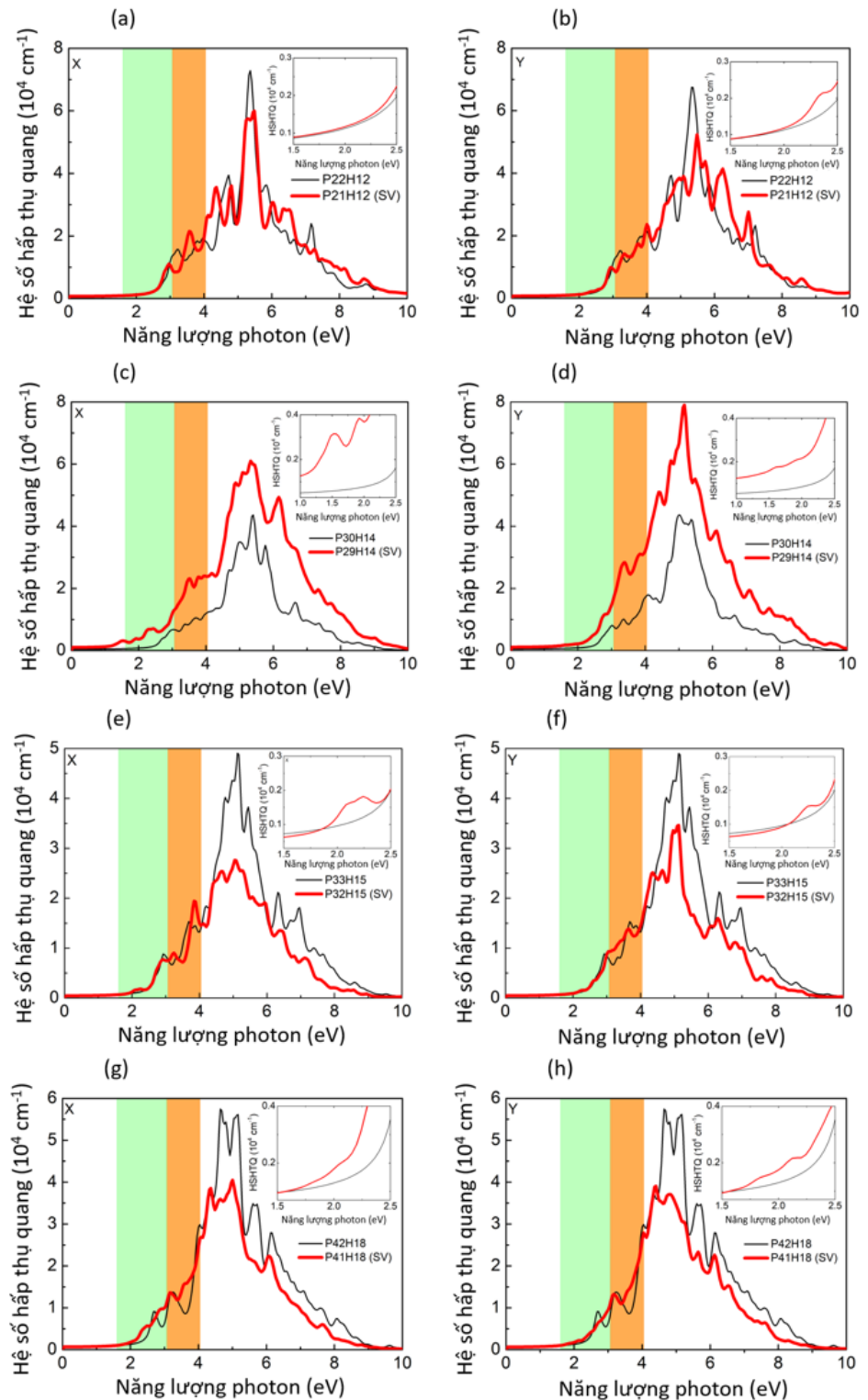
Chúng tôi đã trình bày chi tiết các thông số cấu hình mô phỏng cho tất cả các mẫu BluePQD thuần và BluePQD-SV, tính toán độ rộng vùng cấm và hệ số hấp thụ quang. Đồng thời so sánh các tính chất quang điện tử của các mẫu BluePQD thuần và các mẫu BluePQD-SV tương ứng. Các kết quả cho thấy, khi tăng kích thước của các chấm lượng tử thì độ rộng vùng cấm của chúng giảm nhưng độ chênh lệch không đáng kể. Tuy nhiên, các mẫu BluePQD-SV cho giá trị độ rộng vùng cấm thấp hơn các mẫu BluePQD thuần tương ứng khoảng 4 lần. Chúng tôi cũng chỉ ra rằng sự thay đổi độ rộng vùng cấm có quan hệ chặt chẽ đến sự xuất hiện của các hạt polaron dương trong các chấm lượng tử khuyết tật đơn. Tính chất quang được khảo sát thông qua hệ số hấp thụ quang theo hàm năng lượng của photon tới cho thấy tám mẫu chấm lượng tử trong nghiên cứu đều rất nhạy sáng, chúng có khả năng hấp thụ quang từ vùng UV-C đến vùng ánh sáng khả kiến và có xu hướng hấp thụ vượt trội ở vùng UV-C. Song song đó, các mẫu BluePQD-SV có đỉnh hấp thụ quang dịch chuyển về vùng UV-A cũng như vùng ánh sáng khả kiến, hệ số hấp thụ quang được tăng cường và hình thành các đỉnh tương đối rõ nét trong hai vùng này. Đặc biệt là, khi chấm lượng tử có sự bất đối xứng về mặt hình thái học cao, hệ số hấp thụ quang của các chấm lượng tử này tăng lên rõ rệt. Điều này có ý nghĩa quan trọng trong việc thiết kế các thiết bị quang điện tử có tích hợp các chấm lượng tử nhằm tăng hiệu suất chuyển đổi quang-điện của vật liệu.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

BlueP: phosphorene xanh
 BluePQD: chấm lượng tử phosphorene xanh
 BluePQD-SV: chấm lượng tử phosphorene xanh khuyết tật dạng đơn (single vacancy)
 DFT: density functional theory
 GGA: generalized gradient approximation
 PBE: Perdew – Burke – Emzerhof – 1996
 UV-A: ultraviolet – A
 UV-C: ultraviolet – C
 VASP: Vienna *Ab initio* Simulation Package

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam kết không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.



Hình 5: Hệ số hấp thụ quang của các chấm lượng tử phosphorene xanh thuần và khuyết tật trên hai trục phân cực ánh sáng x và y

Bảng 3: Định hấp thụ quang cao nhất của các chấm lượng tử phosphorene xanh khuyết tật.

Mẫu	Trên phương x (10^4 cm^{-1})	Trên phương y (10^4 cm^{-1})
P22H12/P21H12	7,3/6,0	6,8/5,3
P30H14/P29H14	4,3/6,1	4,4/7,9
P33H15/P32H15	4,9/2,8	4,9/3,5
P42H18/P41H18	5,8/4,1	5,8/3,9

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Đặng Minh Triết lên ý tưởng và chịu trách nhiệm chính của nghiên cứu, kiểm chứng lại các kết quả tính toán, chỉnh sửa và nộp bản thảo bài báo.

Nguyễn Võ Anh Duy tạo mô hình, thực hiện các thao tác mô phỏng, xử lý kết quả mô phỏng.

Nguyễn Thị Bảo Trang viết bản thảo bài báo và phân tích kết quả mô phỏng.

Trương Quốc Tuấn thực hiện một số thao tác mô phỏng và phân tích kết quả mô phỏng.

Đinh Văn An chỉnh sửa bản thảo bài báo.

LỜI CẢM ƠN

Để tài này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2018.308 và Trường Đại học Cần Thơ trong đề tài mã số T2022-100.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-9; PMID: 15499015. Available from: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- Levendorf MP, Kim CJ, Brown L, Huang PY, Havener RW, Muller DA et al. Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry. *Nature*. 2012;488(7413):627-32; PMID: 22932386. Available from: <https://doi.org/10.1038/nature11408>.
- Fraser S. Structure of single-molecular-layer MoS₂. *Phys Rev B*. 1991;43(14):53-6;.
- Huy HA, Ho QD, Tuan TQ, Le OK, Le Hoai Phuong N. Dumbbell configuration of silicon adatom defects on silicene nanoribbons [sci rep]. *Sci Rep*. 2021;11(1):14374; PMID: 34257371. Available from: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93465-5>.
- Liu H, Neal AT, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*. 2014;8(4):4033-41;.
- Srivastava P, Hembram KPSS, Mizuseki H, Lee K-R, Han SS, Kim S. Tuning the electronic and magnetic properties of phosphorene by vacancies and Adatoms. *J Phys Chem C*. 2015;119(12):6530-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp5110938>.
- Yang G, Xu Z, Liu Z, Jin S, Zhang H, Ding Z. Strain- and fluorination-induced quantum spin hall insulators in blue phosphorene: A first-principles study. *J Phys Chem C*. 2017;121(23):12945-52;.
- Guan J, Zhu Z, Tománek D. Phase coexistence and metal-insulator transition in few-layer phosphorene: A computational study. *Phys Rev Lett*. 2014;113(4):046804;.
- Guan J, Zhu Z, Tománek D. Tiling phosphorene. *ACS Nano*. 2014;8(12):12763-8; PMID: 25418761. Available from: <https://doi.org/10.1021/nn5059248>.

- Zhu Z, Tománek D. Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study. *Phys Rev Lett*. 2014;112(17):176802; PMID: 24836265. Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.176802>.
- Zhu H. No-monotonic strain effect on the thermal conductivity of blue phosphorene: A first-principles study. *Phys E Low Dimensional Syst Nanostruct*. 2020;124(July):114341; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114341>.
- Zhang W, Enriquez H, Tong Y, Bendounan A, Kara A, Seitsonen AP et al. Epitaxial synthesis of blue Phosphorene. *Small*. 2018;14(51):e1804066; PMID: 30370995. Available from: <https://doi.org/10.1002/sml.201804066>.
- Zhang JL, Zhao S, Han C, Wang Z, Zhong S, Sun S et al. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: A new phase of two-dimensional phosphorus. *Nano Lett*. 2016;16(8):4903-8;.
- Ospina DA, Duque CA, Mora-Ramos ME, Correa JD. Effects of external electric field on the optical and electronic properties of blue phosphorene nanoribbons: a DFT study. *Comput Mater Sci*. 2017;135:43-53; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.03.048>.
- Shaikh GA, Raval D, Babariya B, Gupta SK, Gajjar PN. An ab-initio study of blue phosphorene monolayer: electronic, vibrational and optical properties. *Mater Today Proc*. 2020(December):1-5; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.668>.
- Zhuang J, Liu C, Gao Q, Liu Y, Feng H, Xu X et al. Band gap modulated by electronic superlattice in blue Phosphorene. *ACS Nano*. 2018;12(5):5059-65; PMID: 29741870. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02953>.
- Safari F, Fathipour M, Yazdanpanah Goharri A. Tuning electronic, magnetic, and transport properties of blue phosphorene by substitutional doping: a first-principles study. *J Comput Electron*. 2018;17(2):499-513; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10825-018-1159-z>.
- Xiao J, Long M, Zhang X, Ouyang J, Xu H, Gao Y. Theoretical predictions on the electronic structure and charge carrier mobility in 2D phosphorus sheets [sci rep]. *Sci Rep*. 2015;5(June):9961; PMID: 26035176. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep09961>.
- Wang X, You Y, Choi JH. First-principles study of defects in blue phosphorene. *Mater Res Express*. 2020;7(1); Available from: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab59fc>.
- Wang J, Li S, Yun F, Zhang X, Li Q. Achieving indirect-to-direct band gap transition and enhanced photocatalytic performance in blue phosphorene through doping and strain. *Int J Quantum Chem*. 2020;120(13):1-11; Available from: <https://doi.org/10.1002/qua.26230>.
- Zhang X, Xie H, Liu Z, Tan C, Luo Z, Li H et al. Black phosphorus quantum dots. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2015;54(12):3653-7;.
- Sofer Z, Bouša D, Luxa J, Mazanek V, Pumera M. Few-layer black phosphorus nanoparticles. *Chem Commun (Camb)*. 2016;52(8):1563-6;.
- Sun Z et al. Ultrasmall black phosphorus quantum dots: synthesis and use as photothermal agents. *Angew Chem*. 2015;127(39):11688-92; PMID: 26296530. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.201506154>.
- Zhang L, Yin L, Wang C, Lun N, Qi Y, Xiang D. Origin of visible photoluminescence of ZnO quantum dots: defect-dependent

- and size-dependent. *J Phys Chem C*. 2010;114(21):9651-8; Available from: <https://doi.org/10.1021/jp101324a>.
25. Manikandan A, Chen YZ, Shen CC, Sher CW, Kuo HC, Chueh YL. A critical review on two-dimensional quantum dots (2D QDs): from synthesis toward applications in energy and optoelectronics. *Prog Quantum Electron*. 2019;68:100226; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2019.100226>.
 26. Gui R, Jin H, Wang Z, Li J. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. *Chem Soc Rev*. 2018;47(17):6795-823; PMID: 30014059. Available from: <https://doi.org/10.1039/C8CS00387D>.
 27. Sagadevan S, Podder J, Das I. *Recent Trends Mater Sci Appl*. 2017;189;.
 28. Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B Condens Matter*. 1994;49(20):14251-69; PMID: 10010505. Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
 29. Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*. January 1999;59(3):1758-75; Available from: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
 30. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*. October 1996;77(18):3865-8;.
 31. Lee SH, Kim DY, Lee J, Lee SB, Han H, Kim YY et al. Synthesis of single-crystalline hexagonal graphene quantum dots from solution chemistry. *Nano Lett*. 2019;19(8):5437-42; PMID: 31274324. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01940>.
 32. Zhang R, Zhou XY, Zhang D, Lou WK, Zhai F, Chang K. Electronic and magneto-optical properties of monolayer phosphorene quantum dots. *2D Mater*. 2015;2(4):45012;.
 33. Zhou S, Liu N, Zhao J. Phosphorus quantum dots as visible-light photocatalyst for water splitting. *Comput Mater Sci*. 2017;130:56-63; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.009>.
 34. Niu X, Yi Y, Meng L, Shu H, Pu Y, Li X. Two-dimensional phosphorene, arsenene, and antimonene quantum dots: anomalous size-dependent behaviors of optical properties. *J Phys Chem C*. 2019;123(42):25775-80; Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04968>.
 35. Niu X, Li Y, Shu H, Wang J. Anomalous size dependence of optical properties in black phosphorus quantum dots. *J Phys Chem Lett*. 2016;7(3):370-5; PMID: 26750430. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02457>.
 36. Zhu C, Yang S, Wang G, Mo R, He P, Sun J et al. Negative induction effect of graphite N on graphene quantum dots: tunable band gap photoluminescence. *J Mater Chem C*. 2015;3(34):8810-6;.
 37. Si NT, Dang MT, Nguyen VAD, Nhat PV, Schall P, Dinh VA. Insights into the optoelectronic and vibrational properties of nitrogen doped hexagonal-graphene quantum dots; submitted;.
 38. Wu BR, Yang CK. Electronic structures of clusters of hydrogen vacancies on graphene [sci rep]. *Sci Rep*. 2015;5:15310; PMID: 26468677. Available from: <https://doi.org/10.1038/srep15310>.
 39. Xu Q, Luo JW, Li SS, Xia JB, Li J, Wei SH. Chemical trends of defect formation in Si quantum dots: the case of group-III and group-V dopants. *Phys Rev B*. 2007;75(23):1-6;.
 40. Luong HD, Tran TL, Phung VBT, Dinh VA. Small polaron transport in cathode materials of rechargeable ion batteries. *J Sci Adv Mater Devices*. 2022;7(1):100410; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.100410>.

Optoelectronic properties of blue phosphorene quantum dots: A first principles study

Minh Triet Dang^{1,*}, Nguyen Vo Anh Duy², Nguyen Thi Bao Trang^{2,3}, Truong Quoc Tuan¹, Van An Dinh⁴



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

In this research, we used first principles methods with density functional theory (DFT) to evaluate simultaneously the electronic and optical properties of defect-free and single-vacancy blue phosphorene quantum dots. We used the generalized gradient approximation of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional as exchange-correlation functional. We have shown that the band gaps of these quantum dots can be varies in between 2.56 eV and 2.80 eV and the band gap decreases with increasing the system sizes. In the presence of single vacancy, the band gap significantly shrinks resulting from the shift of the conduction band towards the valence band. We also observed additional polaron states close to the Fermi level, indicating the existence of dangling bonds being established by the unbalanced charge Phosphorous atoms surrounding the defect sites. The absorption coefficient increased noticeably in the visible light range. The appearance of the polaron states resulted in newly formed absorption peaks in the visible light range. Our results showed the clear effect of defect on light conversion efficiency of solar panels embedding blue phosphorene quantum dots.

Key words: quantum dots, blue phosphorene, solar cell

¹School of Education, Can Tho University, 3-2 Road, Can Tho City 900000, Vietnam.

²FPT University, No.600, Nguyen Van Cu Road, Can Tho City 900000, Vietnam.

³FPT Polytechnic College, Nguyen Van Linh Road, Can Tho City 900000, Vietnam.

⁴Department of Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan.

Correspondence

Minh Triet Dang, School of Education, Can Tho University, 3-2 Road, Can Tho City 900000, Vietnam.

Email: dmtriet@ctu.edu.vn

History

- Received: 24-12-2021
- Accepted: 21-6-2022
- Published: 30-6-2022

DOI : 10.32508/stdjns.v6i2.1158



Cite this article : Dang M T, Duy N V A, Trang N T B, Tuan T Q, Dinh V A. **Optoelectronic properties of blue phosphorene quantum dots: A first principles study.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2022, 6(2):2131-2140.