

DOI:10.22144/ctu.jvn.2022.101

## 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

Phạm Thị Bích Thảo<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Hằng<sup>1</sup>, Trương Võ Minh Nguyệt<sup>1</sup>, Nguyễn Lê Hoài Phương<sup>2</sup>, Lê Tuấn<sup>3</sup> và Nguyễn Thành Tiên<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

<sup>2</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Tây Đô

<sup>3</sup>Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Thành Tiên (email: nttien@ctu.edu.vn)

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 17/04/2022

Ngày nhận bài sửa: 18/05/2022

Ngày duyệt đăng: 19/05/2022

### Title:

Effect of morphology and passivation on the electronic properties and absorption spectra of the penta-graphene quantum dots

### Từ khóa:

Chấm lượng tử penta-graphene, đặc tính điện tử, lý thuyết phiếm hàm mật độ, phổ hấp thụ

### Keywords:

Density functional theory, electronic properties, penta-graphene quantum dots, optical absorption

### ABSTRACT

In this study, electronic and optical properties of the penta-graphene quantum dots (PGQD) with different morphology are investigated by using the density functional theory. The result shows that H-ZZ-36 is the best stable structure with optical absorption peaks in the ultraviolet region of 320 nm. This structure with various edge-functionalized groups including Silicon (Si), Phosphorus (P), Oxygen (O) and Fluorine (F), the band gap is narrowed than that of edge functionalized PGQD with Hydrogen (H). Furthermore, optical absorption peaks of Si-ZZ-36, P-ZZ-36, O-ZZ-36 and F-ZZ-36 shift to the visible light range of 350 nm and 760 nm or those belong to the near-infrared region. In results, changing the passivation factor is one of the useful methods to develop applications of penta-graphene quantum dots in optoelectronic devices.

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, tính chất điện tử và tính chất quang của chấm lượng tử penta-graphene với hình thái khác nhau được khảo sát bởi việc sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, H-ZZ-36 là cấu trúc ổn định nhất với đỉnh phổ hấp thụ khoảng 320 nm ở vùng tử ngoại. Khi cấu trúc này được tối hóa biên lần lượt bằng các nguyên tử Silicon (Si), Phosphorus (P), Oxygen (O) và Fluorine (F), độ rộng vùng cấm được thu hẹp so với việc tối hóa biên bởi nguyên tử Hydrogen (H). Thêm vào đó, đỉnh phổ hấp thụ của các cấu trúc trên dịch chuyển về vùng khả kiến với bước sóng tương ứng từ 350 nM đến 760 nM hoặc đỉnh hấp thụ nằm trong vùng hồng ngoại gần. Điều này cho thấy, thay đổi yếu tố tối hóa là một trong những phương pháp hữu ích để phát triển những ứng dụng của chấm lượng tử penta-graphene trong các thiết bị quang điện tử.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Khi nghiên cứu về vật liệu nano, Ekimov et al. (1985) đã phát hiện một số tinh thể nano tạo thành từ vật liệu bán dẫn có khả năng thay đổi bước sóng

của ánh sáng do chúng hấp thụ hoặc phát xạ khi thay đổi kích thước tinh thể. Năm 1988, những tinh thể bé xíu này được đặt tên là chấm lượng tử (Quantum Dot) (Reed et al., 1988). Các chấm lượng tử (QDs) là các cấu trúc nano giam cầm tất cả ba chiều không

gian của các hạt tải (các điện tử, lỗ trống hay exciton) làm cho hàm sóng của chúng bị cô lập mạnh, các trị riêng năng lượng bị gián đoạn (Petroff, 2003) dẫn đến nhiều đặc tính vật lý hấp dẫn mới lạ và các linh kiện dựa trên các hệ này có nhiều hiệu ứng mới (Moreau et al., 2001). Về mặt thực nghiệm, người ta có thể tạo ra nhiều dạng QDs với hình dạng và kích thước khác nhau (Maxwell et al., 2020). QDs thường có kích thước khoảng 2-8 nM, tương ứng với cỡ 100-10.000 nguyên tử nên đôi lúc người ta gọi chúng là các phân tử nhân tạo.

Hiện nay, các nhà nghiên cứu đang cố gắng khai thác đầy đủ tiềm năng của QDs để mở rộng nhiều ứng dụng thực tiễn hơn nữa (Maxwell et al., 2020). Một trong những dạng QDs được quan tâm nhiều nhất là chấm lượng tử graphene (GQD). So với cấu trúc một chiều và hai chiều thì GQD là vật liệu nano không chiều có nhiều ưu thế hơn trong chuyển đổi và lưu trữ năng lượng (Liu et al., 2020); các thiết bị cảm biến, hiển thị và quang học (Sohal et al., 2021). Ngoài việc thừa hưởng các đặc tính ưu việt, GQD còn khắc phục được hạn chế của graphene chính là độ rộng vùng cấm của chúng có thể điều khiển được thông qua điều khiển kích thước QDs (Yan et al., 2019). Khi thay đổi kích thước của GQD sẽ dẫn theo sự thay đổi đặc tính điện tử và tính chất quang học (Yan et al., 2019). Thêm vào đó, khi pha tạp người ta có thể điều chỉnh cấu trúc điện tử của GQD để có các đặc tính mong muốn. Ví dụ như khi đồng pha tạp N, B đỉnh hấp thụ chính của GQD chuyển về vùng xanh lam, trong khi đồng pha tạp N, P hoặc N, S thì đỉnh hấp thụ của GQD chuyển về vùng ánh sáng đỏ (Feng et al., 2021). Ngoài ra, việc tối hóa các biên GQD cũng là một phương pháp thay đổi các đặc tính quang học của chúng. Cụ thể như tối hóa bằng các nhóm chức chứa oxygen trên GQD làm dịch chuyển sự phát quang về vùng ánh sáng đỏ (Yoon et al., 2016).

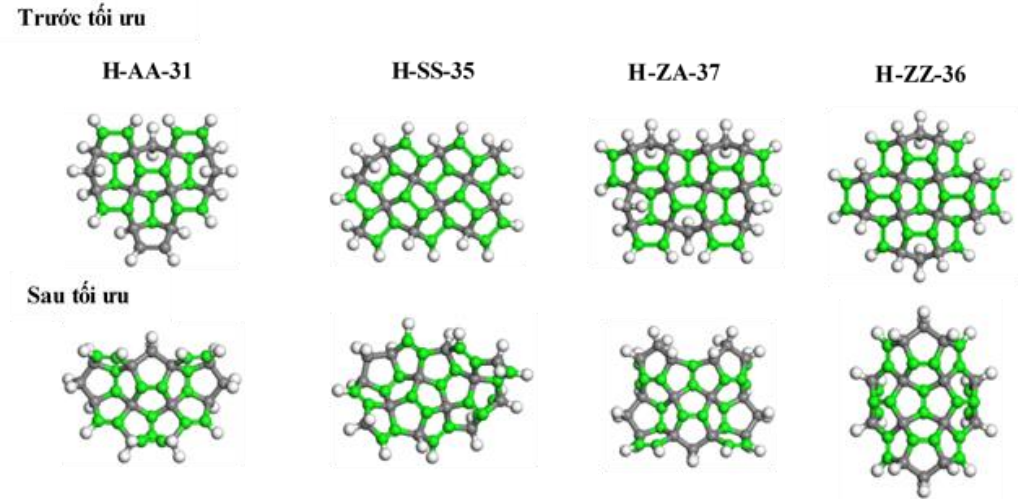
Năm 2015, một dạng thù hình mới của carbon được dự đoán bởi Shunhong và cộng sự, gọi là penta-graphene (PG). PG thể hiện sự ổn định cơ học và động học ngay cả khi nhiệt độ đạt 1000 K (Shunhong et al., 2015). Thêm vào đó, PG hai chiều có độ rộng vùng cấm khoảng 3,25 eV, cao hơn so với các dạng thù hình khác của carbon (Shunhong et

al., 2015). Với các tính chất vật lý độc đáo, PG được dự đoán sẽ là ứng viên tiềm năng trong việc ứng dụng cho các thiết bị điện tử nano và điện tử quang học (Berdiyrov et al., 2016). Ngoài nước, đã có công trình nghiên cứu tính chất cơ, nhiệt, điện, quang, từ, và khả năng hấp phụ khí của các cấu trúc PG nhưng chủ yếu tập trung vào cấu trúc một chiều và hai chiều (Cheng et al., 2019; Santos et al., 2020; De Sousa et al., 2021). Trong nước, các nghiên cứu về tính chất điện tử và tính chất vận chuyển điện tử của cấu trúc penta-graphene nanoribbon dạng biên rãnh cưa được pha tạp thay thế (Tien et al., 2019) hoặc tối hóa biên bằng các nguyên tử khác nhau (Tien et al., 2020), cũng như khảo sát khả năng hấp thụ các phân tử khí cho cấu trúc này đã được thực hiện (Tien et al., 2021). Ngoài ra, còn có các khảo sát lý thuyết cấu trúc vùng năng lượng và các tính chất truyền dẫn của điện tử ở các cấu trúc nano dựa trên graphene, các vật liệu tựa graphene và PG (Vu et al., 2020). Một hệ vật liệu khi tối hóa biên có những yếu tố hóa học mới, sẽ làm thay đổi cấu trúc điện tử và dẫn đến thay đổi tính chất quang của hệ. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của hình thái và yếu tố tối hóa lên đặc tính điện tử và tính chất quang của PGQDs sẽ được khảo sát vì khi tối hóa biên. Kết quả thu được cho thấy, sự thay đổi đặc tính điện tử và tính chất quang của PGQDs phụ thuộc mạnh mẽ vào hình dạng cấu trúc và yếu tố tối hóa biên.

## 2. ẢNH HƯỞNG CỦA HÌNH THÁI LÊN ĐẶC TÍNH ĐIỆN TỬ VÀ PHỔ HẤP THỤ CỦA PGQDs

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

Bốn dạng hình thái khác nhau của chấm lượng tử penta-graphene (PGQDs) bao gồm H-AA-31, H-SS-35, H-ZA-37 và H-ZZ-36 được tạo thành từ cấu trúc penta-graphene 2D. Sau khi tối ưu, đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của các trúc trên được xác định thông qua phần mềm ATK với phương pháp DFT  $\frac{1}{2}$  sử dụng gần đúng gradient tổng quát của Perdew Burkner Ernzerhof (PBE) trong điều kiện: k-point  $1 \times 1 \times 1$  và cutoff energy 680 eV. Để tránh tương tác giữa các "ảnh" của cấu trúc, vùng chân không 15 Å được áp vào theo ba phương x, y, z của các mẫu nghiên cứu.



**Hình 1. Cấu trúc tinh thể của PGQDs với kích thước thay đổi**

(Hình cầu màu xám và màu xanh lá lần lượt tương ứng với các nguyên tử carbon lai hóa  $sp^3$  và  $sp^2$ . Hình cầu màu trắng tương ứng với nguyên tử hydro.)

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

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad (1)$$

với  $c$  là vận tốc ánh sáng trong chân không và

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (2)$$

$\kappa$  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):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (3)$$

### 2.2. Kết quả và thảo luận

Để khảo sát sự bền vững 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):

$$E_B = \frac{(E_{total} - n_C E_C - n_H E_H)}{n_C + n_H} \quad (4)$$

với  $E_{total}$  là năng lượng tổng cho mỗi QDs đang xét;  $E_C$  và  $E_H$  lần lượt là năng lượng của các

nguyên tử C và H;  $n_C$  và  $n_H$  lần lượt là số nguyên tử C và H.

Kết quả tính số cho thấy, năng lượng liên kết của H-AA-31, H-SS-35, H-ZA-37 và H-ZZ-36 lần lượt là -5,31 eV, -5,37 eV, -5,32 eV và -5,40 eV. Từ các giá trị trên, sự chênh lệch năng lượng liên kết giữa các mẫu là không nhiều do số nguyên tử gần tương đồng dẫn đến kích thước các QDs không có sự khác biệt lớn. Tuy nhiên, cấu trúc H-ZZ-36 thể hiện năng lượng liên kết thấp nhất. Vì vậy, H-ZZ-36 là cấu trúc ổn định nhất về mặt nhiệt động học.

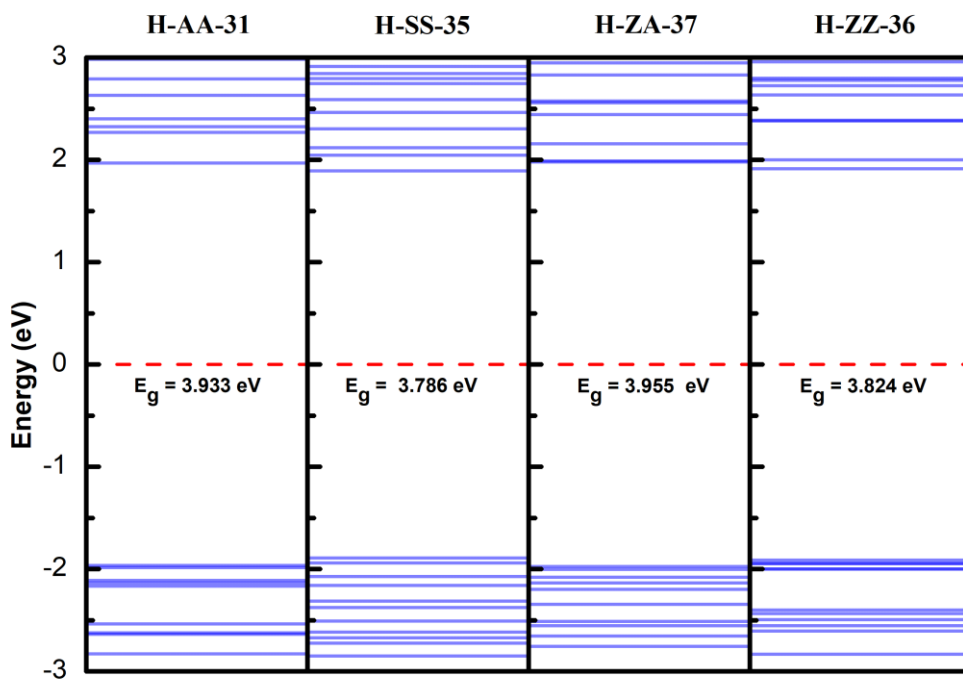
Thông số về độ dài liên kết trung bình của từng loại liên kết trong các mẫu khảo sát được trình bày trong Bảng 1. Cụ thể, độ dài liên kết trung bình trước và sau tối ưu (được xác định bằng trung bình cộng của tất cả các liên kết đó trong mẫu) giữa hai carbon có lai hóa  $sp^2$  được ký hiệu tương ứng là  $sp^2-sp^2$ , giữa hai carbon có lai hóa  $sp^3$ :  $sp^3-sp^3$ , giữa carbon có lai hóa  $sp^2$  và  $sp^3$ :  $sp^2-sp^3$ , giữa carbon có lai hóa  $sp^2$  và hydro ở biên:  $sp^2$ -biên, giữa carbon có lai hóa  $sp^3$  và hydro:  $sp^3$ -biên. Có thể nhận thấy, sau tối ưu, độ dài liên kết trung bình của  $sp^2-sp^2$  có sự thay đổi đáng kể trong khi các độ dài liên kết trung bình còn lại gần như không có sự khác biệt so với trước tối ưu trong cả bốn dạng hình thái được khảo sát.

**Bảng 1. Độ dài liên kết trung bình của PGQDs với hình thái khác nhau (tính bằng đơn vị Å)**

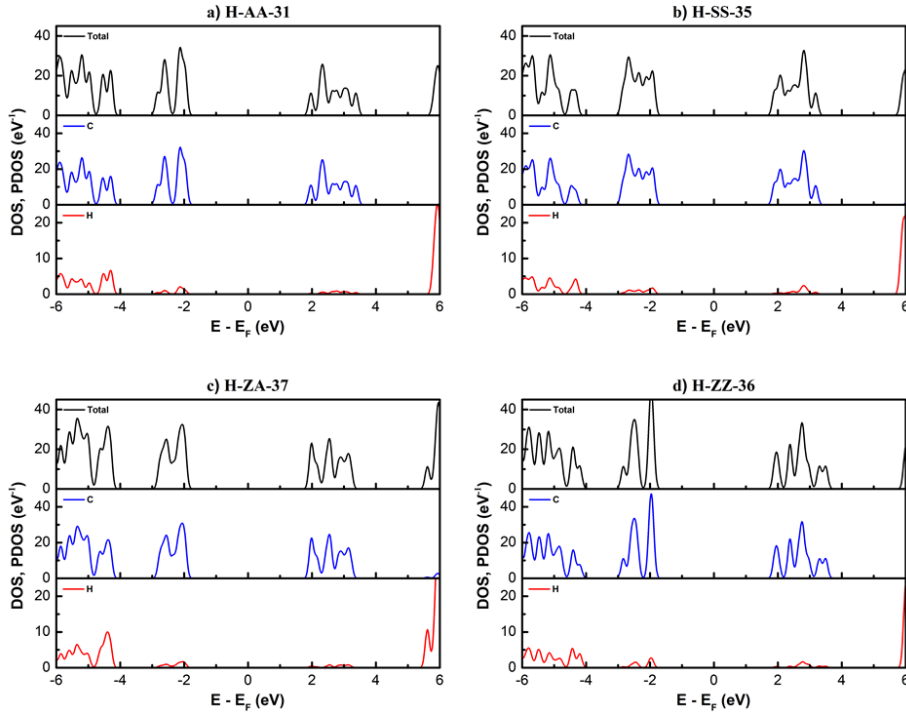
Mẫu	H-AA-31	H-SS-35	H-ZA-37	H-ZZ-36
<b>Liên kết</b>				
<b>Trước tối ưu</b>				
sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	1.631	1.631	1.631	1.631
sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup>	1.536	1.536	1.536	1.536
sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup>	1.536	1.564	1.536	1.536
sp <sup>2</sup> -biên	1.140	1.140	1.140	1.140
sp <sup>3</sup> -biên	1.140	1.140	1.140	1.140
<b>Sau tối ưu</b>				
sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup>	1.344	1.348	1.343	1.346
sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup>	1.526	1.529	1.526	1.528
sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup>	1.584	1.556	1.589	1.583
sp <sup>2</sup> -biên	1.092	1.092	1.092	1.092
sp <sup>3</sup> -biên	1.102	1.102	1.101	1.103

Cấu trúc vùng và mật độ trạng thái của các cấu trúc H-AA-31, H-SS-35, H-ZA-37 và H-ZZ-36 được trình bày trong Hình 2 và 3. Từ giản đồ vùng Hình 2 cho thấy, các cấu trúc PGQD với hình thái khác nhau có độ rộng vùng cấm dao động trong khoảng từ 3.79 đến 3.96 eV. Sự khác biệt không

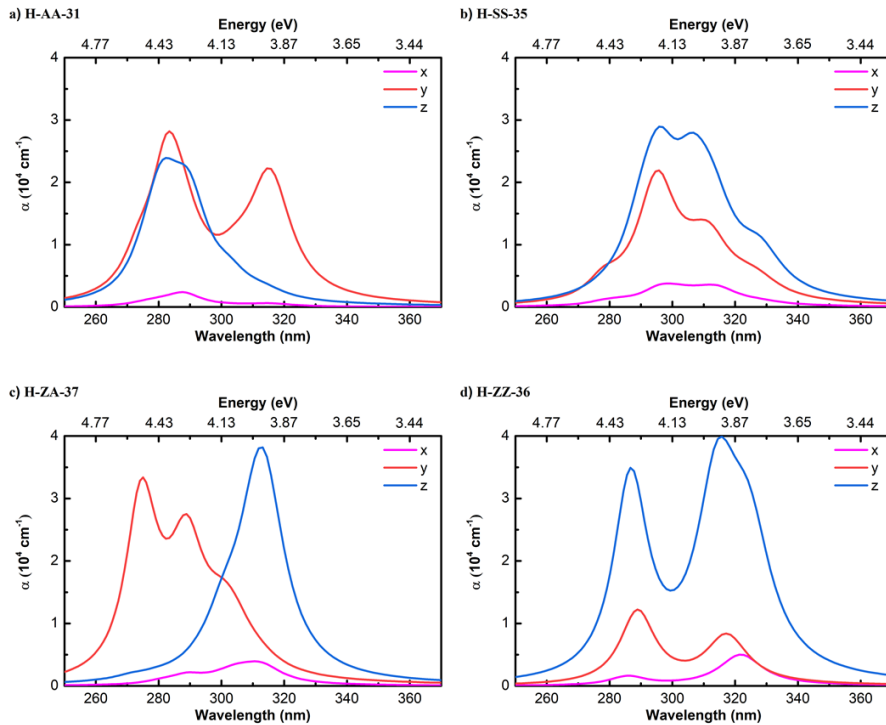
đáng kể này là do kích thước của các cấu trúc gần như tương đồng. Ở tất cả các cấu trúc được khảo sát sự đóng góp của nguyên tử carbon luôn vượt trội hơn so với nguyên tử hydrogen được thể hiện trong đồ thị mật độ trạng thái riêng ở Hình 3.



**Hình 2. Cấu trúc vùng điện tử của PGQDs với kích thước thay đổi**



**Hình 3. Mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của PGQDs với hình thái khác nhau**



**Hình 4. Phổ hấp thụ của PGQDs với các hình thái khác nhau**

Phổ hấp thụ của các PGQDs với các hình thái khác nhau được mô tả trong Hình 4. Kết quả tính số

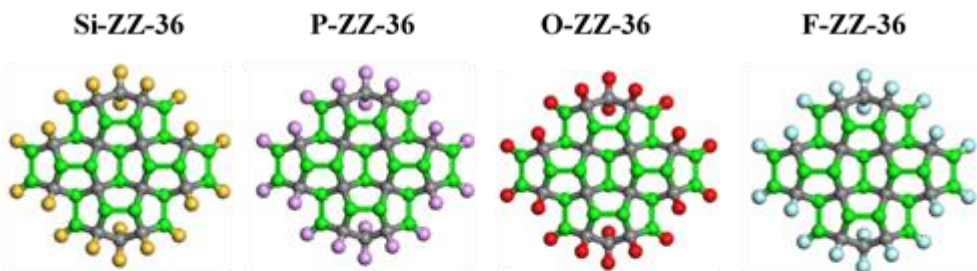
cho thấy đỉnh hấp thụ của các cấu trúc H-AA-31, H-SS-35, H-ZA-37 và H-ZZ-36 thuộc vùng tử ngoại

tương ứng với bước sóng trong khoảng từ 280 nm đến 320 nm với đặc tính dị hướng khác nhau. Cụ thể, đối với cấu trúc H-AA-31, cường độ đỉnh hấp thụ mạnh nhất quan sát được trên phương Oy trong khi các cấu trúc còn lại đỉnh phổ hấp thụ mạnh nhất thuộc phương Oz. Hai cấu trúc H-AA-31 và H-ZA-37 thể hiện sự khác biệt về cường độ và vị trí đỉnh phổ theo cả ba phương. Trong khi đó, đối với hai cấu trúc còn lại cường độ đỉnh phổ tăng dần trên phương Ox, Oy, Oz và vị trí bước sóng xuất hiện đỉnh phổ theo cả ba phương là gần như tương đồng cho mỗi cấu trúc.

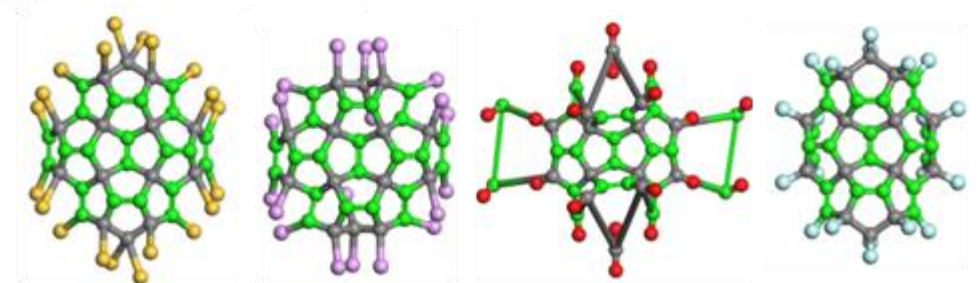
### 3. ẢNH HƯỞNG CỦA YẾU TỐ TỐI HÓA LÊN ĐẶC TÍNH ĐIỆN TỬ VÀ PHỔ HẤP THỤ CỦA PGQDS

Từ kết quả khảo sát về năng lượng liên kết và đặc tính cấu trúc sau tối ưu, cấu trúc H-ZZ-36 cho thấy sự ổn định nhất và có sự đối xứng cao hơn so với các cấu trúc còn lại. Vì vậy, ở phần này ảnh hưởng của các yếu tố tối hóa biên lên đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của PGQDs sẽ được khảo sát trên cấu trúc này.

#### Trước tối ưu



#### Sau tối ưu



**Hình 5. Cấu trúc tinh thể của PGQDs ZZ-36 được tối hóa biên bởi Si, P, O và F**

(Hình cầu màu xám và màu xanh lá lần lượt tương ứng với các nguyên tử carbon lai hóa  $sp^3$  và  $sp^2$ . Hình cầu màu đồng, màu tím, màu đỏ và màu xanh ngọc tương ứng với nguyên tố Si, P, O và F.)

Các giá trị năng lượng liên kết của Si-ZZ-36, P-ZZ-36, O-ZZ-36 và F-ZZ-36 lần lượt là -5,34 eV, -5,17 eV, -5,96 eV và -5,24 eV. Theo thứ tự trên thì

Cấu trúc ZZ-36 lần lượt được thay đổi tối hóa biên bởi các nguyên tử Silicon (Si), Phosphorus (P), Oxygen (O) và Fluorine (F). Điều kiện tối ưu và khảo sát các đặc tính điện tử hay đặc tính quang được thực hiện tương ứng như ở mục 2. Tuy nhiên, giá trị cutoff energy nằm trong khoảng 750 eV đến 1000 eV tùy thuộc vào nguyên tử sử dụng tối hóa.

Hình 5 trình bày các cấu trúc Si-ZZ-36, P-ZZ-36, O-ZZ-36 và F-ZZ-36 trước và sau tối ưu. Sự ổn định của các cấu trúc được xác định thông qua năng lượng liên kết  $E_B$  (Yuan et al., 2017) gần giống công thức (4)

$$E_B = \frac{(E_{total} - n_C E_C - n_X E_X)}{n_C + n_X} \quad (5)$$

với  $E_{total}$  là năng lượng tổng cho mỗi QDs đang xét;  $E_C$  và  $E_X$  lần lượt là năng lượng của các nguyên tử C và X (Si, P, O và F);  $n_C$  và  $n_X$  lần lượt là số nguyên tử C và X (Si, P, O và F).

cấu trúc được tối hóa bởi nguyên tử O có năng lượng liên kết thấp nhất và cấu trúc được tối hóa bởi nguyên tử P có năng lượng liên kết cao nhất. Tương

tự như các cấu trúc QDs với hình thái khác nhau, độ dài liên kết trung bình của bốn cấu trúc Si-ZZ-36, P-ZZ-36, O-ZZ-36 và F-ZZ-36 trước và sau tối ưu được trình bày trong Bảng 2. Sau tối ưu, sự thay đổi độ dài liên kết trung bình giữa các nguyên tử carbon có lai hóa  $sp^3$  với các nguyên tử tối hóa Si, P và F ( $sp^3$ -biên) là đáng kể, đặc biệt khi chấm lượng tử được tối hóa bởi nguyên tử Si và P. Ngược lại, độ dài liên kết trung bình giữa các nguyên tử carbon có

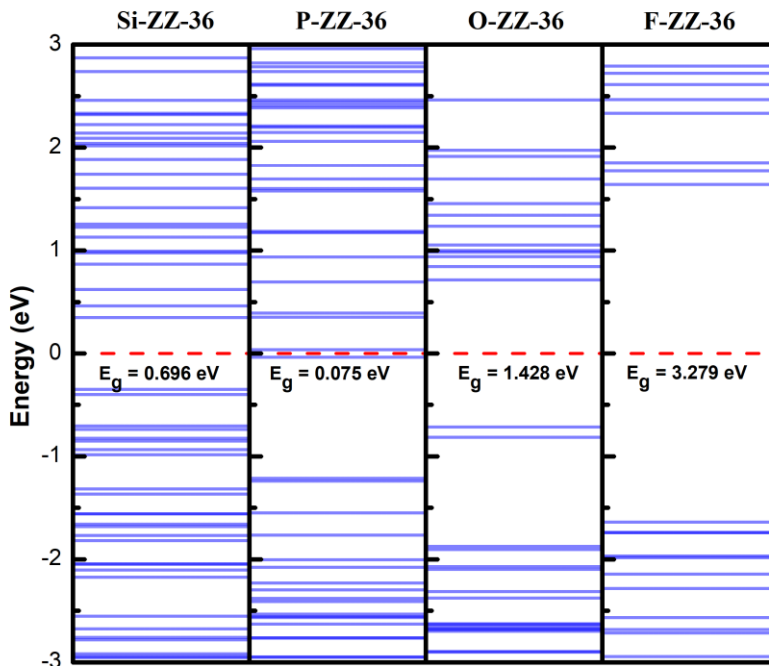
lai hóa  $sp^3$  với nguyên tử O có sự khác biệt rất ít. Điều này là do bán kính nguyên tử của Si và P lớn hơn bán kính nguyên tử O và F. Ngoài ra, độ dài liên kết còn bị ảnh hưởng bởi dạng lai hóa nên dẫn đến sự khác biệt đối với độ dài liên kết trung bình giữa các nguyên tử carbon có lai hóa  $sp^2$  với nguyên tử P so với các trường hợp khác. Đặc biệt, tác động của nguyên tử O lên các độ dài liên kết trung bình  $sp^2$ - $sp^2$ ,  $sp^2$ - $sp^3$  và  $sp^3$ - $sp^3$  là rất lớn.

**Bảng 2. Độ dài liên kết trung bình của các chấm lượng tử penta-graphene được tối hóa biên bởi Si, P, O và F (tính bằng đơn vị Å)**

Trước tối ưu				
Liên kết	Si-ZZ-36	P-ZZ-36	O-ZZ-36	F-ZZ-36
$sp^2$ - $sp^2$	1.631	1.631	1.631	1.631
$sp^2$ - $sp^3$	1.536	1.536	1.536	1.536
$sp^3$ - $sp^3$	1.536	1.536	1.536	1.536
$sp^2$ -biên	1.140	1.140	1.140	1.140
$sp^3$ -biên	1.140	1.140	1.140	1.140
Sau tối ưu				
Liên kết	Si-ZZ-36	P-ZZ-36	O-ZZ-36	F-ZZ-36
$sp^2$ - $sp^2$	1.391	1.426	1.914	1.346
$sp^2$ - $sp^3$	1.511	1.533	2.072	1.525
$sp^3$ - $sp^3$	1.526	1.568	7.176	1.594
$sp^2$ -biên	1.098	1.828	1.141	1.331
$sp^3$ -biên	2.095	1.947	1.181	1.383

Từ Hình 6 cho thấy, sự thay đổi độ rộng vùng cấm phụ thuộc vào yếu tố tối hóa biên. Đáng chú ý, ở cấu trúc P-ZZ-36 có hai mức năng lượng rất gần

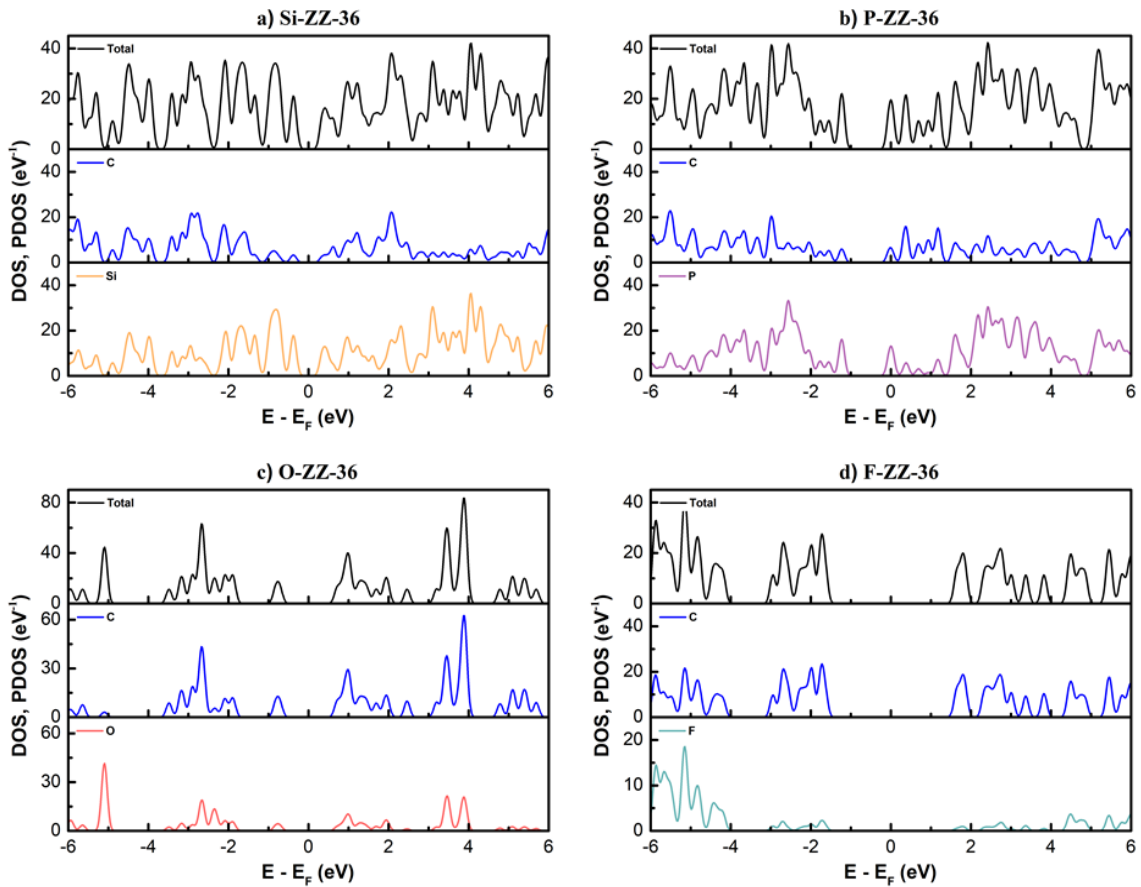
với mức Fermi làm cho độ rộng vùng cấm bằng 0,075 eV, nên có thể xem cấu trúc này có đặc tính kim loại.



**Hình 6. Cấu trúc vùng điện tử của Si-ZZ-36, O-ZZ-36, P-ZZ-36 và F-ZZ-36**

Điều này có thể do nguyên tử P thuộc nhóm VA với năm electron ở lớp ngoài cùng, sau khi liên kết với các nguyên tử lân cận (nguyên tử C), vẫn còn một electron tự do. Vì vậy, việc tôi hóa biên PGQD bằng nguyên tử P tương ứng với việc tạo thành bán dẫn loại n từ bán dẫn thuần. Tuy nhiên, do tỉ lệ nguyên tử P trong cấu trúc P-ZZ-36 là rất lớn nên cấu trúc chấm lượng tử khi được tôi hóa P thể hiện đặc tính kim loại. Điều này, tương đồng với kết quả thu được khi pha tạp P hoặc tôi hóa P trong các cấu trúc penta-graphene và penta-graphene nanoribbon (Dai et al., 2019; Tien et al., 2019). Các cấu trúc còn lại (Si-ZZ-36, O-ZZ-36, F-ZZ-36) có đặc tính của bán dẫn với độ rộng vùng cấm từ 0,7 eV đến 3,3 eV. Sự khác biệt của việc dịch chuyển các mức năng

lượng ở các mẫu có thể được làm sáng tỏ bởi sự lai hóa quỹ đạo biên và sự truyền điện tích giữa PGQDs và các nguyên tử biên giống như ở GQDs (Li et al., 2015). Kết quả này được làm rõ hơn từ đồ thị mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) được mô tả trong Hình 7. Từ đồ thị PDOS cho thấy sự đóng góp của C và các nguyên tử ở biên. Cụ thể, đối với cấu trúc Si-ZZ-36, P-ZZ-36 và O-ZZ-36 có sự đóng góp đáng kể của các nguyên tử Si, P, O quanh mức Fermi dẫn đến việc độ rộng vùng cấm giảm mạnh so với cấu trúc H-ZZ-36. Đối với cấu trúc F-ZZ-36, sự đóng góp của nguyên tử F quanh mức Fermi so với cấu trúc H-ZZ-36 có sự thay đổi không đáng kể nên độ rộng vùng cấm giữa hai cấu trúc này có sự khác biệt không nhiều.



**Hình 7. Mật độ trạng thái tổng (DOS) và mật độ trạng thái riêng (PDOS) của các cấu trúc Si-ZZ-36, O-ZZ-36, P-ZZ-36 và F-ZZ-36**

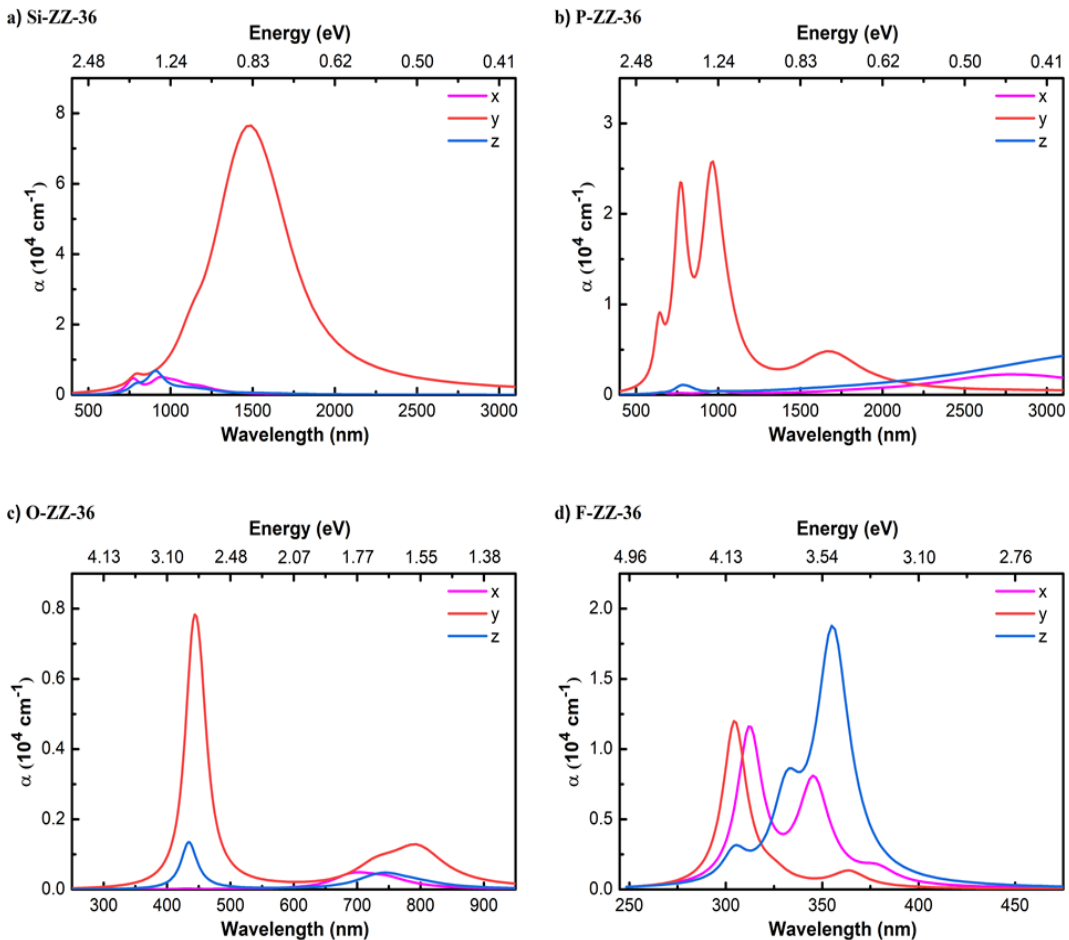
Phổ hấp thụ của các cấu trúc Si-ZZ-36, O-ZZ-36, P-ZZ-36 và F-ZZ-36 được thể hiện trong Hình 8. Một cách tổng quát, sự dị hướng của phổ hấp thụ được thu nhận trong tất cả các cấu trúc trên. Thêm vào đó, đỉnh phổ hấp thụ của các cấu trúc tương ứng với bước sóng chủ yếu ở vùng ánh sáng nhìn thấy

hoặc vùng hồng ngoại gần. Ngoại trừ cấu trúc F-ZZ-36, cường độ đỉnh phổ hấp thụ theo phương Oy là vượt trội hơn so với cường độ đỉnh phổ hấp thụ theo phương Ox và Oz trong các cấu trúc còn lại. Cụ thể, đối với cấu trúc Si-ZZ-36, cường độ đỉnh hấp thụ trên phương Oy ở vị trí bước sóng 1500 nm có



cường độ cao hơn khoảng 8 lần so với cường độ đỉnh phổ quan sát được trên phương Ox và Oz trong khoảng bước sóng từ 800 nM đến 900 nM. Trong khi đó, cấu trúc P-ZZ-36, đỉnh phổ với cường độ cao nhất tương ứng với bước sóng 1000 nM quan sát được trên Oy. Trên phương này, cũng xuất hiện một số đỉnh phổ phụ ở bước sóng tương ứng với vùng khả kiến hoặc vùng hồng ngoại gần. Đặc biệt, với PGQD được tối hóa biên bởi nguyên tử O, các đỉnh phổ có cường độ lớn nhất theo cả ba phương nằm trong vùng ánh sáng nhìn thấy với bước sóng lần lượt là 700 nM, 450 nM và 435 nM theo phương Ox, Oy và Oz tương ứng. So với cấu trúc H-ZZ-36, khi thay đổi nguyên tử H bởi F ở biên cho thấy sự dịch chuyển đỉnh phổ ít nhất. Các đỉnh phổ thu được sự dịch chuyển về vùng năng lượng cao hơn tuy nhiên các đỉnh phổ thu được tương ứng với bước sóng vẫn thuộc vùng tử ngoại.

Kết quả trên cho thấy sự liên hệ mật thiết giữa tính chất điện tử và tính chất quang của các cấu trúc. Rõ ràng, sự thay đổi gián đồ vùng và độ rộng vùng cấm của cấu trúc H-ZZ-36 và F-ZZ-36 là không nhiều. Dẫn đến sự tương đồng về phổ hấp thụ thu nhận được. Mặc dù vậy, sự thu hẹp độ rộng vùng cấm của F-ZZ-36 so với H-ZZ-36 đã đưa đến sự dịch chuyển đỉnh phổ hấp thụ về vùng năng lượng thấp hơn. Ở cấu trúc xuất hiện nguyên tử biên P, độ rộng vùng cấm được thu hẹp rất lớn và xuất hiện một số đỉnh phổ ở vùng ánh sáng đỏ hoặc lân cận. Điều này tương đồng với một số nghiên cứu đã thực hiện (Feng et al., 2019). Đối với cấu trúc O-ZZ-36 đặc tính bán dẫn được thể hiện rõ nét nhất với độ rộng vùng cấm 1.428 eV. Từ gián đồ vùng, có thể quan sát được, trong vùng hóa trị, mức năng lượng thứ nhất khoảng 0.7 eV đến 0.8 eV và mức năng lượng tiếp theo là khoảng 2 eV. Hai đỉnh phổ quan sát được trên Oy và Oz tương ứng với sự chuyển dời từ hai mức năng lượng này lên vùng dẫn.



Hình 8. Phổ hấp thụ của các cấu trúc Si-ZZ-36, O-ZZ-36, P-ZZ-36 và F-ZZ-36

#### 4. KẾT LUẬN

Tóm lại, trong nghiên cứu này, đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của PGQD với hình thái khác nhau, hoặc được tôi hóa biên lần lượt với các nguyên tử Si, P, O và F đã được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy độ rộng vùng cấm đối với bốn hình thái được khảo sát có sự sai khác không nhiều do kích thước giữa PGQDs được khảo sát là tương đồng. Các đỉnh phổ hấp thụ thu được cho PGQDs với hình thái khác nhau đều nằm trong vùng tử ngoại. Khi thực hiện thay đổi tôi hóa biên với cấu trúc H-ZZ-36 lần lượt bởi Si-ZZ-36, P-ZZ-36, O-ZZ-36 và F-ZZ-36, độ rộng vùng cấm được thu hẹp đáng kể. Trong khi Si-ZZ-36, O-ZZ-36 và F-ZZ-36 thể hiện đặc tính bán dẫn, P-ZZ-36 với độ rộng vùng cấm dần về 0, cho thấy cấu trúc này sẽ có các đặc tính của kim loại. Phổ hấp thụ của các cấu trúc được thay đổi tôi hóa

biên thể hiện sự khác biệt về cường độ và vị trí đỉnh phổ với từng loại nguyên tử được tôi hóa. Cụ thể, các đỉnh phổ thu nhận được trải dài từ vùng tử ngoại đến vùng hồng ngoại gần. Những phân tích mật độ trạng thái và mật độ trạng thái riêng đã góp phần kiến giải những thay đổi trong cấu trúc vùng và sự dịch chuyển đỉnh phổ tương ứng. Sự đa dạng trong đặc tính điện tử và phổ hấp thụ của chấm lượng tử penta-graphene khi thay đổi hình thái hoặc yếu tố tôi hóa có thể làm nền tảng cho những nghiên cứu tiếp theo hoặc định hướng ứng dụng PGQDs cho những thiết bị quang điện tử.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) cho đề tài mã số: 103.01-2020.16.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Berdiyrov, G. R., Dixit, G., & Madjet, M. E. (2016). Band gap engineering in penta-graphene by substitutional doping: first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(47), 475001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/47/475001>
- Cheng, M. Q., Chen, Q., Yang, K., Huang, W. Q., Hu, W. Y., & Huang, G. F. (2019). Penta-graphene as a potential gas sensor for NOx detection. *Nanoscale Research Letters*, 14(1), 1-8. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3142-4>
- Dai, X. S., Shen, T., Feng, Y., & Liu, H. C. (2019). Structure, electronic and optical properties of Al, Si, P doped penta-graphene: A first-principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 574, 411660. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411660>
- De Sousa, J. M., Aguiar, A. L., Girão, E. C., Fonseca, A. F., Souza Filho, A. G., & Galvão, D. S. (2021). Computational study of elastic, structural stability and dynamics properties of penta-graphene membrane. *Chemical Physics*, 542, 111052. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.111052>
- Ekimov, A. I., Efros, A. 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)
- Feng, J., Dong, H., Pang, B., Chen, Y., Yu, L., & Dong, L. (2019). Tuning the electronic and optical properties of graphene quantum dots by selective boronization. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(2), 237-246. <https://doi.org/10.1039/C8TC03863E>
- Feng, J., Guo, Q., Liu, H., Chen, D., Tian, Z., Xia, F., Ma, S., Zu, L., & Dong, L. (2019). Theoretical insights into tunable optical and electronic properties of graphene quantum dots through phosphorization. *Carbon*, 155, 491-498. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.09.009>
- Feng, J., Guo, Q., Song, N., Liu, H., Dong, H., Chen, Y., Yu, L., & Dong, L. (2021). Density functional theory study on optical and electronic properties of co-doped graphene quantum dots based on different nitrogen doping patterns. *Diamond and Related Materials*, 113, 108264. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108264>
- Li, Y., Shu, H., Niu, X., & Wang, J. (2015). Electronic and optical properties of edge-functionalized graphene quantum dots and the underlying mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(44), 24950-24957. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05935>
- Liu, Q., Sun, J., Gao, K., Chen, N., Sun, X., Ti, D., Bai, C., Cui, R. & Qu, L., (2020). Graphene quantum dots for energy storage and conversion: from fabrication to applications. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(2), 421-436. <https://doi.org/10.1039/C9QM00553F>
- Maxwell, T., Campos, M. G. N., Smith, S., Doomra, M., Thwin, Z., & Santra, S. (2020). Quantum Dots. In *Nanoparticles for Biomedical Applications*, 243-265. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816662-8.00015-1>
- 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), 183601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.183601>
- Petroff, P. M. (2003). Epitaxial growth and electronic structure of self-assembled quantum dots. *Single Quantum Dots*, 1-24. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-39180-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-39180-7_1)
- Reed, M., Randall J., Aggarwal, R., Matyi, R., Moore, T., & Wetsel, A. (1988). Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Physical Review Letters*, 60, 535. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.535>
- Santos, R. M. D., Sousa, L. E. D., Galvão, D. S., & Ribeiro, L. A. (2020). Tuning penta-graphene electronic properties through engineered line defects. *Scientific reports*, 10(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64791-x>
- Shunhong, Z., Jian, Z., Qian, W., Xiaoshuang, C., Yoshiyuki, K., & Puru, J. (2015). Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Radioelectronics. Nano systems. Information Technologies*, 7(2), 191-207. <https://doi.org/10.17725/rensit.2015.07.191>
- 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>
- Sohal, N., Maity, B., & Basu, S. (2021). Recent advances in heteroatom-doped graphene quantum dots for sensing applications. *RSC Advances*, 11(41), 25586-25615. <https://doi.org/10.1039/D1RA04248C>
- Tien, N. T., Thao, P. T. B., Phuc, V. T., & Ahuja, R. (2019). Electronic and transport features of sawtooth penta-graphene nanoribbons via substitutional doping. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 114, 113572. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113572>
- Tien, N. T., Thao, P. T. B., 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.jpcs.2020.109528>
- Tien, N. T., Thuan, L. V. P. & Mi, T. Y. (2021). An ab initio study of small gas molecule adsorption on the edge of N-doped sawtooth penta-graphene nanoribbons. *Papers in physics*, 13, 130003-130003. <https://doi.org/10.4279/pip.130003>
- Vu, T. T., & Tran, V. T. (2020). Tight-binding description for the electronic band structure of penta-graphene. *Semiconductor Science and Technology*, 35(9), 095037. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab98d9>
- Yan, Y., Gong, J., Chen, J., Zeng, Z., Huang, W., Pu, K., Liu, J., & Chen, P. (2019). Recent advances on graphene quantum dots: from chemistry and physics to applications. *Advanced Materials*, 31(21), 1808283. <https://doi.org/10.1002/adma.201808283>
- Yoon, H., Chang, Y. H., Song, S. H., Lee, E. S., Jin, S. H., Park, C., Lee J., Kim., B. H., Kang, H. J., Kim, Y. H., & Jeon, S. (2016). Intrinsic photoluminescence emission from subdomained graphene quantum dots. *Advanced Materials*, 28(26), 5255-5261. <https://doi.org/10.1002/adma.201600616>
- 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>