

GeH/ $\pi$  层间弱相互作用调控锗烯电子结构的机制

武红 李峰

Mechanisms on the GeH/ $\pi$  interactions in germanene/germanane bilayer for tuning band structures

Wu Hong Li Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 096801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.096801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.096801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I9>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BN 协同掺杂金刚石电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principle studies of the electronic structures and optical properties of diamond crystal co-doped with B and N

物理学报.2016, 65(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.087101>

CrMoNi 在  $\gamma$ -Fe(C) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响

The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk  $\gamma$ -Fe(C)

物理学报.2016, 65(3): 037101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037101>

Y 掺杂 ZnO 最小光学带隙和吸收光谱的第一性原理研究

Optical bandgap and absorption spectra of Y doped ZnO studied by first-principle calculations

物理学报.2016, 65(3): 037103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.037103>

单层硅  $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$  的稳定性和电子结构密度泛函研究

Density functional study on the stability and electronic structure of single layer  $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$

物理学报.2012, 61(24): 246801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.246801>

Al 掺杂的尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构和电子性质

Structural and electronic properties of Al-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

物理学报.2012, 61(18): 187306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187306>

# GeH/ $\pi$ 层间弱相互作用调控锗烯 电子结构的机制\*

武红<sup>1)2)</sup> 李峰<sup>1)2)†</sup>

1)(南京邮电大学理学院, 南京 210046)

2)(南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210046)

(2015年12月22日收到; 2016年2月5日收到修改稿)

锗烯是继石墨烯、硅烯发现以来最重要的二维纳米材料之一, 以其优异的物理化学性质迅速得到人们的广泛关注. 然而, 锗烯具有的零带隙能带特点(狄拉克点)极大程度地限制了其在微电子纳米材料方面的应用. 本文采用范德华力修正的密度泛函计算方法, 研究了锗烯、锗烷、锗烯/锗烷的几何和电学性质. 研究发现, 锗烯和锗烷可以通过弱相互作用形成稳定的双层结构, 并在锗烯中打开一个85 meV的带隙. 电子结构分析表明, Ge—H/ $\pi$ 的存在破坏了锗烯子晶格的对称性, 从而在狄拉克点上打开一个带隙. 差分电荷密度图分析表明有部分电荷从H原子的s轨道转移至Ge的 $p_z$ 轨道. 该电荷转移机制增强了锗烯与锗烷之间的相互作用力, 是形成锗烯/锗烷双层二维纳米结构的主要原因. 进一步研究还发现, 锗烷/锗烯/锗烷的三明治结构无法在锗烯中打开带隙. 这是由于两侧的锗烷对夹层的锗烯作用力等价, 无法破坏锗烯的子晶格对称性, 所以无法打开锗烯带隙. 最后, 所有计算结果都在高精度杂化密度泛函HSE06计算精度下得到进一步验证. 因此, 本文从理论上提出了一种切实可行的打开锗烯狄拉克点的方法, 为锗烯在场效应管和其他纳米材料中的应用提供了理论指导.

**关键词:** 锗烯, 锗烷, 弱相互作用, 密度泛函

**PACS:** 68.03.Hj, 68.65.-k, 73.90.+f, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.65.096801

## 1 引言

石墨烯自2004年首次在实验室合成以来一直受到了研究者的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 十多年来, 石墨烯材料的研究已经发展成为一个全新的研究领域, 并促使人们寻找其他类似的二维晶体材料, 如硅烯<sup>[3]</sup>,  $h$ -BN<sup>[4]</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>[5,6]</sup>、黑磷等. 与石墨烯类似, 锗烯是一种由锗原子 $sp^2$ 杂化形成的单原子厚度的准二维纳米材料<sup>[7,8]</sup>. 2014年, Li等首次在Pt(111)金属表面生长出了单层锗烯纳米材料, 随后人们在Ag(111)<sup>[9]</sup>和Au(111)表面也成功制备了单层锗烯. 研究发现, 锗烯与石墨烯十分类似, 同时具有诸多优异的物理化学性质, 如超高的电子迁移率

( $\sim 10^6$  m/s)、量子自旋霍尔效应<sup>[10,11]</sup>和优异的抗拉伸特性等<sup>[12]</sup>, 这使得锗烯在半导体材料、导电电极、超导材料、生物传感器等方面具有重要的应用潜力. 此外, 锗烯与以硅、锗为基础的现代半导体工业兼容度很高, 这也是促使人们广泛关注锗烯的另一个重要因素. 然而, 锗烯是一种半金属材料, 即无带隙材料, 而经典的微电子器件需要一个合适的带隙用于开关电路电流. 因此, 要实现锗烯的纳米器件化, 必须要在锗烯材料中打开一个合适的带隙.

共价功能化方法(covalent functionalization)是一种有效打开锗烯带隙的方法. 2011年, Houssa等<sup>[13]</sup>在理论上首次预言了全氢化锗烯的存在, 即锗烷. 研究认为, 通过氢化可以将锗原子的 $sp^2$

\* 国家博士后基金(批准号: 2015M581824)和江苏省博士后基金(批准号: 1501070B)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: njustlifeng@163.com

杂化转化为  $sp^3$  杂化, 从而使锗烷表现出半导体特性. 2013年, Bianco等<sup>[14]</sup>首次在实验上通过机械剥离法得到了单层锗烷, 证实了锗烷是一个具有约3.2 eV宽带隙的直接带隙半导体. 同年, Jiang等<sup>[15]</sup>通过一步共价甲基法 (one-step covalent methyl-termination) 的化学方法也合成出了锗烷. 然而, 对于实际应用而言, 通过共价功能化方法打开的带隙往往过大, 同时锗原子的  $sp^3$  杂化会显著降低材料的载流子迁移率, 最终降低锗烷的电学性能.

近年来, 大量的实验和理论研究都表明, 弱相互作用不仅仅可以将不同二维材料组装起来, 而且可以有效调节材料的电子性质. 例如, Fokin等<sup>[16]</sup>在理论上证明了多层石墨烷之间具有很强的层间弱相互作用力. 随后, Li等<sup>[17]</sup>也证明了在石墨烯和半氢化石墨烯之间存在特殊的  $CH/\pi$  弱相互作用, 并在石墨烯中打开了一个90 meV的带隙. 此后, Li等<sup>[18]</sup>还证明了石墨烷/氟化石墨烯体系中存在显著的  $C-H \cdots F-C$  氢键作用, 并且该体系的带隙分别比单独的石墨烷和氟化石墨烯的能带带隙要小很多. 受此启发, 锗烯和锗烷是否可以通过弱相互作用结合在一起呢? 如果可以, 那么锗烯/锗烷双层材料是否可以在锗烯中打开一个带隙?

为解决这些问题, 本文采用范德华力修正的密度泛函计算方法系统地研究了锗烷和锗烯的堆砌方式、对应的结合能和电学性质. 研究发现, 锗烯和锗烷可以通过特殊的  $Ge-H/\pi$  层间弱相互作用力结合在一起, 并在锗烯中打开一个85 meV的带隙. 此外, 锗烷/锗烯/锗烷的三明治结构无法在锗烯中打开带隙. 高精度杂化密度泛函理论计算进一步证实了该结论, 这证明了弱相互作用不仅仅适用于碳基纳米材料, 同样可以用来调节锗基纳米材料的电学性质.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的维也纳从头计算模拟软件包 (VASP)<sup>[19,20]</sup>. 计算采用投影缀加波方法 (PAW)<sup>[21]</sup>, 用于描述原子核与价电子之间的相互作用. 考虑到锗烯/锗烷体系中可能存在的弱相互作用, 而传统交换关联函数无法准确描述范德华力<sup>[22]</sup>, 因此范德华 (vdW) 力修正就显得十分必要. 本文所有的计算都采用考虑了 Grimme

范德华力修正<sup>[23]</sup>的 PBE-D2 (Perdew, Burke and Ernzerhof functional) 交换关联函数<sup>[24]</sup>. 对于电子结构计算, 考虑到广义梯度近似会系统性低估材料的带隙宽度, 因此本文采用杂化密度泛函理论 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 方法来计算材料的电子结构<sup>[25,26]</sup>. 真空层为25 Å, 以确保不同超晶胞间的相互作用可以忽略不计. 计算中采用  $11 \times 11 \times 1$  的 Monkhorst-Pack 的  $K$  点网格, 截断能设为500 eV. 结构优化选取不同的晶格常数进行自洽计算 (变化范围0.001 Å), 将结构能量与晶格常数进行数值拟合, 找出能量最低点, 从而确定晶格常数. 能量收敛标准为  $10^{-6}$  eV, 最大离子受力小于  $0.01$  eV/Å. 我们对锗烯和锗烷进行结构优化, 其晶格常数的计算值分别为4.01和4.03 Å, 与实验值3.92—4.06 Å<sup>[9]</sup>和4.02 Å<sup>[27]</sup>, 3.89 Å<sup>[14]</sup>十分接近. 密度泛函理论的准确性已经得到大量工作的证明.<sup>[28,29]</sup> 因此, 我们所采用的计算方法是合理的.

## 3 结果与讨论

### 3.1 锗烯和锗烷的几何、电子结构

首先, 我们研究锗烯和锗烷的几何和电子结构. 如图1(a)所示, 与石墨烯类似, 锗烯是一种由锗原子  $sp^2$  杂化形成的二维纳米材料. 一个锗烯原胞中含有两个锗原子. 与石墨烯不同的是, 锗烯是一个准平面材料, 具有约0.71 Å的厚度. 分析原因, 这是由于在锗烯中,  $\pi-\pi$  相互作用比石墨烯中较弱, 而锗原子间的  $\sigma-\pi$  相互作用较强. 通过折皱的方式, 锗烯结构可以释放过多的局域结构应力, 从而使结构能量更稳定. 如图1(c)所示, 电子结构计算表明, 锗烯是一种半金属材料, 含有一个狄拉克点. 在倒格子空间中, 价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 在  $K$  点重合, 处于同一费米面上. 对锗烯进行全氢化处理就得到了锗烷, 如图1(b)所示. 在一个锗烷原胞中, 含有两个锗原子和两个氢原子. 其中, 氢原子平均地吸附在锗骨架的两侧, 与锗原子形成很强的化学键 ( $Ge-H$ : 1.56 Å), 起到稳定结构的作用. 氢原子还将锗原子进一步拉离原来的位置, 使得锗烷的折皱比锗烯更加显著, 其厚度从0.71 Å增加到0.75 Å. Bader电荷分析表明, H和  $Ge_{sp^3}$  原子分别占据了约0.23负电荷和0.23正电荷. 因此, 锗烷中的H元素表现出氧化性, 而锗元素表现出还原性, 这可以通过H元素的电负性 (2.20)

大于Ge元素的电负性(2.01)来解释. 同时, 氢化还在锗烯能带中打开了一个带隙, 如图1(d)所示, 在PBE计算精度下, 锗烷的带隙宽度为1.16 eV. 值得一提的是, 尽管氢化显著地改变了材料的几何和电子结构, 但锗烷的晶格常数为4.03 Å, 仅略大于锗

烯的4.01 Å (拉伸约0.5%). 这说明锗烯和锗烷两种二维晶体材料之间不存在晶格失配的问题. 此外, 实验和理论都证明, 锗烯和锗烷具有很好的动力学和热力学稳定性. 这些因素都将有利于将锗烯和锗烷组装成双层结构.

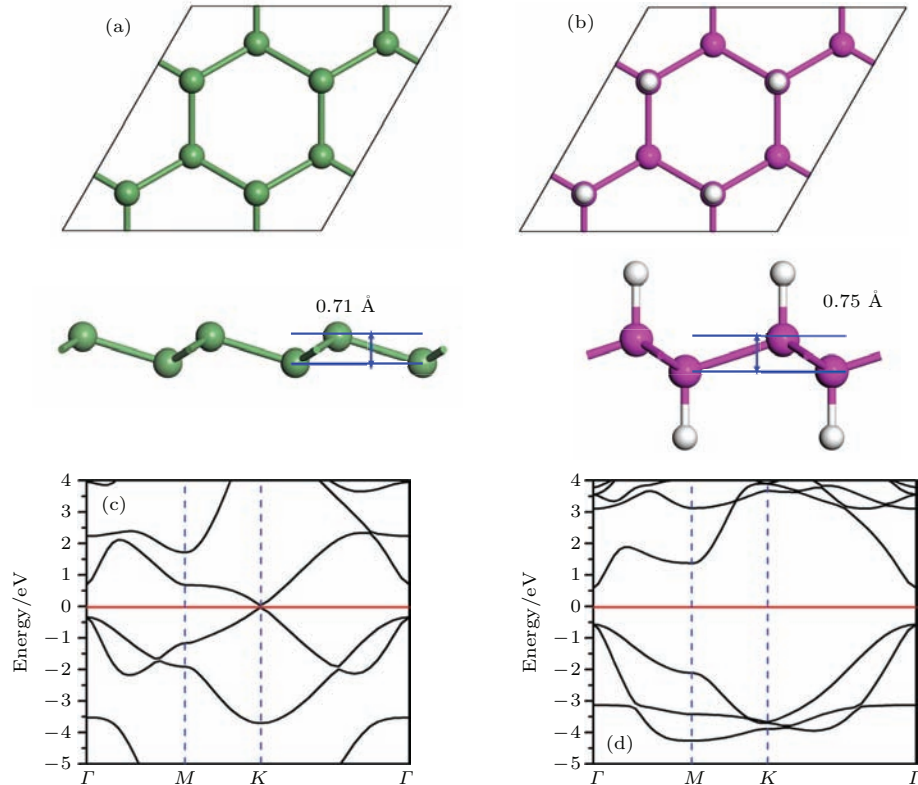


图1 (网刊彩色) 在PBE计算精度下,  $2 \times 2 \times 1$  锗烯和锗烷晶胞的(a), (b)几何结构和(c), (d)能带结构绿色和紫色圆球分别代表锗烯和锗烷中的锗原子, 白色小球代表氢原子

Fig. 1. (color online) Geometric and electronic structures of a  $2 \times 2 \times 1$  supercell of germanene and germanane at the PBE level. The big green and purple balls represent the Ge atoms in germanene and germanane sheets, respectively. The small white balls are the H atoms.

### 3.2 锗烯/锗烷的几何结构

如图2所示, 锗烯/锗烷双层结构有六种可能的构型. 其中, 构型-1是能量最稳定的结构. 与构型-1相比, 构型2—6比构型-1分别高出5, 109, 115, 126, 133 meV. 在最稳定的构型-1中, 锗烷中的一半氢原子指向锗烯的六元环中心, 另一半正对锗烯中较远的  $\text{Ge}_{\text{sp}^2}$  原子. 锗烯和锗烷的锗骨架平均距离为3.212 Å. 因此, 构型-1中的弱相互作用主要由Ge—H/ $\pi$ 层间相互作用提供. 现在的问题是: Ge—H/ $\pi$ 弱相互作用的强度能否能够将锗烯和锗烷组装成一个稳定的双层结构?

为了回答这个问题, 我们引入了结合能概念  $E_b$ , 定义如下:  $E_b = E_{\text{Ge}} + E_{\text{GeH}} - E_{\text{Ge/GeH}}$ . 其中  $E_{\text{Ge}}$ ,  $E_{\text{GeH}}$ ,  $E_{\text{Ge/GeH}}$  分别表示锗烯、锗烷和锗

烯/锗烷的结构能量. 结合能为负值, 则该过程为吸热反应, 表示锗烯和锗烷难以结合在一起; 结合能为正值, 则该过程对外放热, 表示锗烯和锗烷可以结合在一起. 结合能的值越大, 说明锗烯和锗烷之间的作用力越强, 则越容易组装在一起. 计算发现, 构型-1的结合能为273 meV/unit cell, 在同样的计算精度下, 锗烯双层结构和锗烷双层结构的结合能分别为402和211 meV. 这表明锗烯/锗烷体系中的Ge—H/ $\pi$ 层间弱相互作用要弱于锗烯之间的强 $\pi/\pi$ 相互作用, 但要强于锗烷之间的Ge—H/Ge—H氢键相互作用. 为了更加清楚地描述层间弱相互作用, 图3中给出了锗烯/锗烷的差分电荷密度图, 定义如下:  $\Delta\rho = \rho_{\text{Ge/GeH}} - \rho_{\text{Ge}} - \rho_{\text{GeH}}$ , 其中  $\rho_{\text{Ge/GeH}}$ ,  $\rho_{\text{Ge}}$ ,

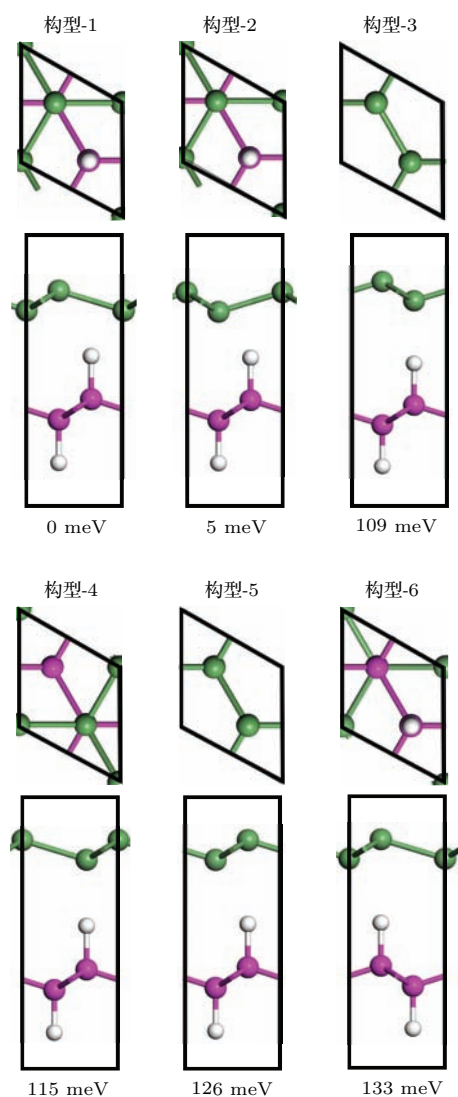


图2 (网刊彩色) 锗烯/锗烷双层结构的六种几何构型 构型-1为最稳定结构; 以构型-1为基准, 其他构型的相对能量列在图中 Fig. 2. (color online) Six possible patterns for the germanene/germanane bilayer. Pattern I is the most stable structure. The relative structural energies are listed with respect to pattern I.

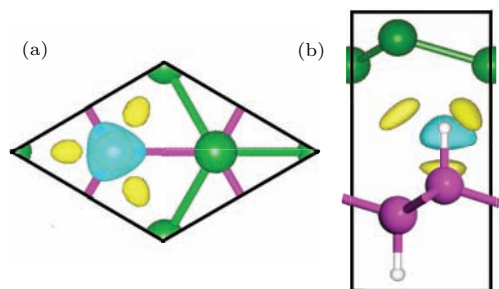


图3 (网刊彩色) 锗烯/锗烷最稳定构型-1的差分电荷密度图 黄色区域代表电荷增加部分, 青色区域代表电荷减小部分 Fig. 3. (color online) The charge-density differences of the germanene/germanane bilayer for pattern I. The yellow and green zones stand for the increased and reduced charge density.

$\rho_{\text{GeH}}$  分别表示锗烯/锗烷、锗烯、锗烷的电荷密度. 黄色区域代表电荷增加部分, 青色区域代表电荷减小部分. 如图所示, 青色区域全部来自于H原子的s轨道, 而黄色区域主要由Ge<sub>p<sub>z</sub></sub>轨道提供, 并主要来自于两个部分: 锗烷的Ge—H共价键位置, 锗烯与锗烷之间的Ge—H/ $\pi$ 位置. 这表明锗烯/锗烷体系以氢原子为桥梁, 通过轨道电荷转移的方式将锗烯和锗烷结合在一起. 这种复杂的电荷转移机制加强了锗烯与锗烷之间的相互作用, 是锗烯与锗烷之间存在弱相互作用的直接证据. 在该机制中, 电荷转移主要由靠近锗烷一侧的锗烯子晶格提供, 而远离锗烷的锗烯子晶格几乎不参与电荷转移, 从而破坏了锗烯中两种子晶格的对称性, 并最终影响材料的电子结构性质. 此外, 该微观物理机制将诱发层间极化效应, 从而进一步提高锗烯/锗烷双层结构的稳定性.

表1 锗烯/锗烷六种构型的能量  $E_{\text{total}}$ (eV), 锗骨架层间距  $D$ (Å), 锗烷中H与锗烯中Ge的最短距离  $d_{\text{H-Ge}}$ (Å), 结合能  $E_{\text{b}}$ (meV).

Table 1. The structural energies, interlayer distances between Ge skeletons, the shortest distances between H atoms in germanane and Ge atoms in germanene, and the binding energies for the six patterns of germanene/germanane bilayers.

	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	$D/\text{Å}$	$d_{\text{H-Ge}}/\text{Å}$	$E_{\text{b}}/\text{meV}$
构型-1	-24.202	3.212	2.852	273
构型-2	-24.197	3.246	2.871	268
构型-3	-24.094	3.941	2.364	165
构型-4	-24.087	3.991	2.417	158
构型-5	-24.076	3.879	3.033	148
构型-6	-24.069	3.916	3.309	140

构型-2与构型-1的几何结构非常类似, 且能量仅比构型-1高出5 meV. 不同的是构型-1中的一半氢原子正对锗烯中较远的Ge<sub>sp<sup>2</sup></sub>原子, 而构型-2中的一半氢原子则正对锗烯中较近的Ge<sub>sp<sup>2</sup></sub>原子. 由于空间位阻效应, 构型-2的层间距比构型-1的层间距从3.212 Å提高至3.246 Å, 这导致了层间弱相互作用比构型-1略有降低. 尽管如此, 构型-2依然是非常稳定的结构, 其结合能达到268 meV/unit cell. 构型-3和构型-5的几何结构类似, 锗烷中的氢原子都正对着锗烯中的Ge<sub>sp<sup>2</sup></sub>原子. 不同的是, 在构型-3中, 锗烷中的氢原子正对锗烯中较近的Ge<sub>sp<sup>2</sup></sub>原子, 而构型-5反之. 这种结合方式大大降低了弱相互作用力, 其结合能分别大幅度降低至165和148 meV/unit cell. 最后是构型-4和构型-6,

锗烷中只有一半的氢原子指向锗烯中的  $\text{Ge}_{\text{sp}^2}$  原子, 而另一半氢原子背向锗烯的六元环位置. 这种组装方式的结合力也较弱, 其结合能分别为 158 和 140 meV/unit cell. 六种构型的结构参数详见表 1.

### 3.3 锗烯/锗烷的电子结构

为了进一步阐明弱相互作用对材料电子结构的影响, 我们计算了锗烯、锗烷和锗烯/锗烷的能带结构. 如上所述, 锗烯是一个无带隙半金属材料, 而锗烷具有半导体特性, 其带隙宽度为 1.16 eV. 当锗烯和锗烷组装成双层结构时, 弱相互作用使锗烯/锗烷表现出显著区别于单一锗烯和单一锗烷的电子特性, 并在锗烯带隙中打开了一个 85 meV 的带隙, 如图 4(a) 所示. 为了得到电子结构的更多细节, 我们计算了锗烯/锗烷的 VBM 和 CBM 电荷密度图. 从图 4(b) 和图 4(c) 中我们可以清楚地

看到, VBM 的贡献主要来源于锗烯中正对锗烷六元环空间的 Ge 原子, 而 CBM 则主要由锗烯中正对锗烷 H—Ge 位置的 Ge 原子提供. 需要说明的是, VBM 和 CBM 的贡献都来自于锗烯, 而锗烷对此没有贡献. 因此, 锗烯/锗烷双层结构的电子性质主要由锗烯决定, 从而保留了锗烯超高载流子迁移率等优异电学性质. 同时, Ge—H/ $\pi$  弱相互作用的存在在锗烯中打开了一个可观的带隙. 值得一提的是, vdW 修正对以弱相互作用力为主的锗烯/锗烷体系的几何结构、电子结构影响显著. 与考虑了 vdW 修正相比未考虑 vdW 修正的锗烯/锗烷双层结构的结合能从 273 meV/unit cell 大幅度降低至 187 meV/unit cell, 这直接导致了层间距离从 3.212 Å 增大至 4.863 Å, 严重低估了锗烯与锗烷之间的层间相互作用, 最终在能带结构中仅打开一个 50 meV 的带隙.

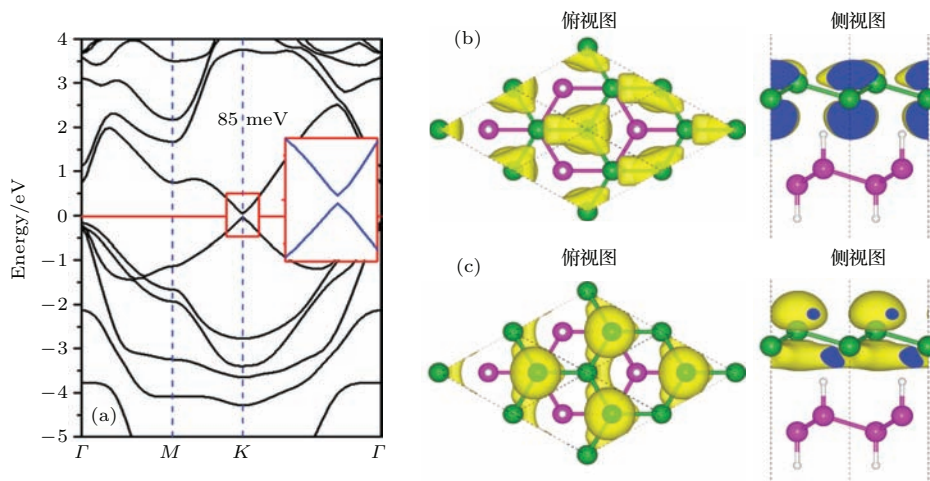


图 4 (网刊彩色) 在 PBE 计算精度下, 锗烯/锗烷的 (a) 能带结构图, (b) 价带顶 VBM 和 (c) 导带底 CBM 的能带密度图  
Fig. 4. (color online) (a) The electronic structure of germanene/germanane bilayer at the PBE level. The partial charge densities of the (b) valence band maximum (VBM) and (c) conduction band minimum (CBM).

考虑到 GGA 方法系统地低估了能带的带隙宽度, 因此我们采用高精度的 HSE06 杂化密度泛函方法来验证 PBE 的计算结果. 如图 5 所示, 在 HSE06 的计算精度下, 锗烯仍然表现出半金属性质, 而锗烷的带隙从 1.16 eV 增加到了 1.79 eV, 与实验值 1.53 eV 符合得较好<sup>[14]</sup>. 同时, 锗烯/锗烷体系的带隙也从 85 meV 略微增加到了 117 meV. 因此, 理论计算结果表明弱相互作用力的强度可以将锗烯和锗烷组装在一起, 并且能够在锗烯的能带结构中打开一个带隙.

那么如何从理论上理解 Ge—H/ $\pi$  弱相互作用打开锗烯的带隙呢? 通过前文分析可知, 锗

烯/锗烷体系中存在显著的电荷转移效应, 这是弱相互作用 Ge—H/ $\pi$  存在的直接证据. 由于锗烷只存在于锗烯的一侧, 因此 Ge—H/ $\pi$  弱相互作用会破坏锗烯原本对称的子晶格 (sublattice). 根据  $\pi$  电子的紧束缚理论, 锗烯在费米面附近的能量色散关系可以近似表示为

$$E(k) = \pm \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_F k)^2},$$

其中,  $\Delta$  表示锗烯中两种子晶格的能量差异,  $k$  表示在倒格子空间中  $K$  点的波矢量,  $v_F$  为费米速度,  $\pm$  分别代表导带和价带. 对于单一的锗烯, 两个子晶格完全对称, 所以  $\Delta = 0$ . 根据公式可知, 锗烯在  $K$  点 ( $k = 0$ ) 的带隙为 0; 对于锗烯/锗烷双层结构,

锗烯的两个子晶格的对称性被弱相互作用力破坏, 导致  $\Delta \neq 0$ . 由公式推导可知, 锗烯在  $K$  点 ( $k = 0$ ) 的带隙不为 0, 等于  $2\Delta$ . 因此, 我们认为 Ge—H/ $\pi$  的存在破坏了锗烯中两种子晶格的对称性, 这是弱相互作用能够打开锗烯带隙的内在物理机制.

为了验证此物理机制的准确性, 我们构建了三明治结构锗烷/锗烯/锗烷, 如图 6(a) 所示. 在三明治结构中, 锗烯单层被两个锗烷对称地夹在中间, 这使得夹层的锗烯同时受到对称的 Ge—H/ $\pi$  弱

相互作用力的影响, 其锗烯中的子晶格对称性并没有遭到破坏. 根据此前的讨论结果, 我们预测锗烷/锗烯/锗烷结构是无法在锗烯中打开一个带隙的. 高精度 HSE06 计算结果证明了我们的预测. 如图 6(b) 所示, 锗烷/锗烯/锗烷表现出典型的半金属特性, 没有在锗烯中打开一个带隙. 综上所述, 我们认为不只限于弱相互作用方式, 只要可以有效破坏锗烯的子晶格对称性 (如单轴应力、外加电场等方法) 就可以在锗烯中打开一个有效带隙.

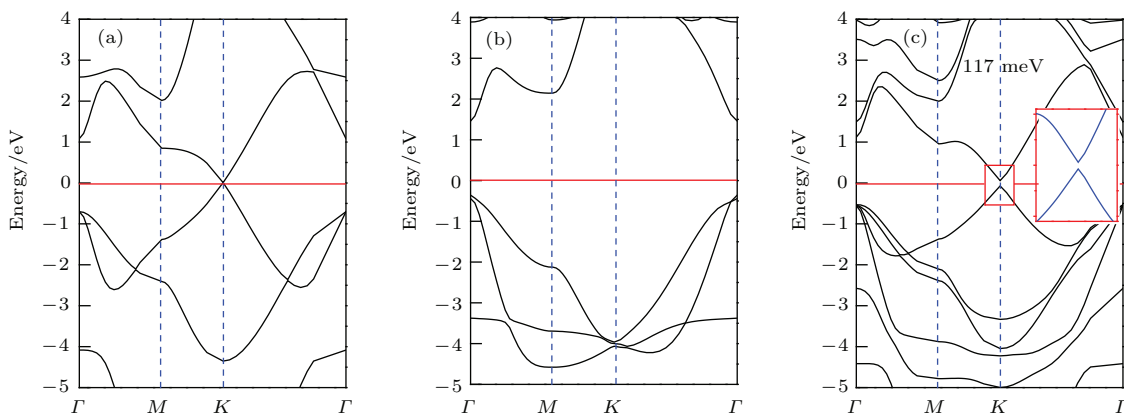


图 5 在高精度 HSE06 计算精度下, (a) 锗烯, (b) 锗烷和 (c) 锗烯/锗烷的能带结构图

Fig. 5. The electronic structure of (a) germanene, (b) germanane and (c) germanene/germanane bilayer at the high accurate HSE level.

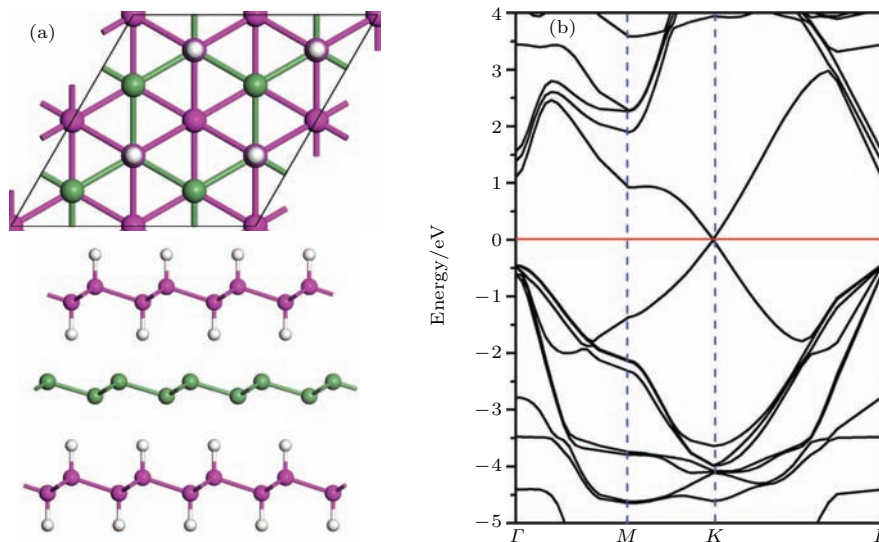


图 6 (网刊彩色) 在高精度 HSE06 计算精度下, 三明治结构锗烷/锗烯/锗烷的 (a) 几何和 (b) 能带结构图

Fig. 6. (color online) Geometric and electronic structures of the germanane/germanene/germanane sandwich at the high accurate HSE level.

## 4 结 论

本文采用范德华力修正的密度泛函方法, 证明了在锗烯/锗烷双层结构中存在显著的 Ge—H/ $\pi$

层间弱相互作用, 可以将锗烯和锗烷组装在一起, 其结合能为 273 meV/unit cell. 体系中复杂的电荷相互转移机制加强了锗烯与锗烷之间的相互作用, 是锗烷/锗烷双层结构稳定的内在原因. 电子结构分析表明, 锗烯/锗烷具有一个 85 meV 的带隙. 根

据紧束缚理论的能量色散关系, Ge—H/ $\pi$ 弱相互作用破坏了锗烯的子晶格对称性, 使锗烯中两种子晶格的能量出现差异, 这是弱相互作用能够打开带隙的内在物理机制. 综上所述, 本文从理论上提供了一种有效的打开锗烯狄拉克点的方法, 为锗烯在微电子器件中的应用提供了新的方案.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [4] Zhang Z H, Guo W L, Yakobson B I 2013 *Nanoscale* **5** 6381
- [5] Ramasubramaniam A, Naveh D, Towe E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 205325
- [6] Liu Q H, Li L Z, Li Y F, Gao Z X, Chen Z F, Lu J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 21556
- [7] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [8] O'Hare A, Kusmartsev F V, Kugel K I 2012 *Nano Lett.* **12** 1045
- [9] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* DOI: 10.1021/acs.nanolett.1025b00085
- [10] Liu C C, Jiang H, Yao Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430
- [11] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [12] Kaloni T P, Schwingenschlogl U 2013 *Chem. Phys. Lett.* **583** 137
- [13] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [14] Bianco E, Butler S, Jiang S S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [15] Jiang S S, Butler S, Bianco E, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2014 *Nat. Commun.* **5** 163
- [16] Fokin A A, Gerbig D, Schreiner P R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20036
- [17] Li Y, Chen Z 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4526
- [18] Li Y F, Li F Y, Chen Z F 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11269
- [19] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Kristyán SPulay P 1994 *Chem. Phys. Lett.* **229** 175
- [23] Grimme S 2007 *J. Comput. Chem.* **27** 17874
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [26] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 219906
- [27] Ma Y, Chen Y, Ma Y, Jiang S, Goldberger J, Vogt T, Lee Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 28196
- [28] Tang C M, Wang C J, Gao F Z, Zhang Y J, Xu Y, Gong J F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 096103 (in Chinese) [唐春梅, 王成杰, 高凤志, 张轶杰, 徐燕, 巩江峰 2015 物理学报 **64** 096103]
- [29] Ren X P, Zhou B, Li L T, Wang C L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016801



# Mechanisms on the GeH/ $\pi$ interactions in germanene/germanane bilayer for tuning band structures\*

Wu Hong<sup>1)2)</sup> Li Feng<sup>1)2)†</sup>

1) (College of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

2) (College of Chemistry and Materials Science, Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

( Received 22 December 2015; revised manuscript received 5 February 2016 )

## Abstract

Germanene, one of the most important two-dimensional materials after graphene and silicone have been discovered, is attracting wide attentions due to its many excellent physical properties. Since a suitable band gap is needed for the electronics and optoelectronics, the lack of a band gap has essentially restricted the practical applications of germanene in macroelectronics. In this article, density functional theory calculations with van de Waals corrections is utilized to study the geometric and electronic properties of germanene (Ge), germanane (GeH) and germanene/germanane (Ge/GeH) bilayer. The band gaps for Ge and GeH are zero and 1.16 eV, respectively. For the Ge/GeH bilayer, a considerable binding energy of 273 meV/unit cell is obtained between Ge and GeH layers. This value is smaller than that of Ge bilayer (402 meV/unit cell), but larger than that of GeH bilayer (211 meV/unit cell), indicating a considerable GeH/ $\pi$  bonding. This means that Ge and GeH layers could be combined steadily by the interlayer weak interactions. Meanwhile, a band gap of 85 meV is opened, which is contributed to the breaking of the equivalence of the two sublattices in the Ge sheet, yielding a nonzero band gap at the  $K$  point. Charge density difference indicates that the electrons on the sorbital of H transfer to the Ge\_p orbital, enhancing the interlayer interactions. It should be noted here that the van de Waals corrections are pretty important for the geometric and electronic properties of the Ge/GeH bilayer. Without the van de Waals corrections, the binding energy of the Ge/GeH bilayer is reduced from 273 meV/unit cell to only 187 meV/unit cell, severely underestimated the strength of the weak forces between Ge and GeH layers, resulting in a much smaller band gap of 50 meV. Interestingly, no band gap is obtained for the sandwich structure GeH/Ge/GeH, in which the equivalence of two sublattices in germanene is kept. Finally, all the results are confirmed by the high accurate hybrid functional calculations. At the Heyd-Scuseria-Ernzerhof level, the band gap of Ge/GeH bilayer is 117 meV, slightly larger than 85 meV at the Perdew-Burke-Ernzerhof level. Our work would promote utilizing germanene in microelectronics and call for more efforts in using weak interactions for band structure engineering.

**Keywords:** germanene, germanane, weak interactions, density functional calculations

**PACS:** 68.03.Hj, 68.65.-k, 73.90.+f, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.65.096801

\* Project supported by China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2015M581824), the Jiangsu Post-doctoral Foundation, China (Grant No. 1501070B), and the computational resources utilized in this research were provided by the Shanghai Supercomputer Center.

† Corresponding author. E-mail: [njustlifeng@163.com](mailto:njustlifeng@163.com)