



有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构

肖美霞 冷浩 宋海洋 王磊 姚婷珍 何成

Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene

Xiao Mei-Xia Leng Hao Song Hai-Yang Wang Lei Yao Ting-Zhen He Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 063101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201657

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

类石墨烯锗烯研究进展

Recent progress of graphene-like germanene

物理学报. 2017, 66(21): 216802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216802>

局域交换场和电场调控的锗烯纳米带自旋过滤效应

Spin filter effect of germanene nanoribbon controlled by local exchange field and electric field

物理学报. 2019, 68(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190817>

以石墨烯为电极的有机噻吩分子整流器的设计及电输运特性研究

Design and electronic transport properties of organic thiophene molecular rectifier with the graphene electrodes

物理学报. 2017, 66(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.098501>

镍层间掺杂多层石墨烯的电子结构及光吸收特性研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of nickel-doped multilayer graphene

物理学报. 2019, 68(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190523>

钾钡共掺菲分子结构和电子特性的第一性原理研究

First principles studies on molecular structure and electronic properties of K- and Ba-codoped phenanthrene

物理学报. 2017, 66(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237401>

T型石墨烯及其衍生物的结构与电子特性

Structural and electronic properties of T-graphene and its derivatives

物理学报. 2017, 66(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.166101>

有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构*

肖美霞^{1)†} 冷浩¹⁾ 宋海洋¹⁾ 王磊¹⁾ 姚婷珍¹⁾ 何成^{2)‡}

1) (西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065)

2) (西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

(2020年10月7日收到; 2020年11月15日收到修改稿)

锗基集成电子学的发展潜力源于其极高的载流子迁移率以及与现有的硅基和锗基半导体工业的兼容性, 而锗烯微小带隙能带特点极大地阻碍其应用. 因此, 在不降低载流子迁移率的情况下, 打开一个相当大的带隙是其应用于逻辑电路中首先要解决的问题. 本文采用范德瓦耳斯力修正的密度泛函理论计算方法, 研究了电场作用下有机分子吸附和衬底对锗烯原子结构和电学性质的影响. 研究表明, 有机分子吸附和衬底通过弱相互作用破坏了锗烯亚晶格的对称性, 从而在狄拉克点上打开了相当大的带隙. 苯/锗烯和六氟苯/锗烯体系均在 K 点打开了带隙. 当使用表面完全氢化的锗烯 (锗烷 HGeH) 衬底时, 苯/锗烯/HGeH 和六氟苯/锗烯/HGeH 体系的带隙可进一步变宽, 带隙值分别为 0.152 和 0.105 eV. 在外电场作用下, 上述锗烯体系可实现大范围的近似线性可调谐带隙. 更重要的是, 载流子迁移率在很大程度上得以保留. 本文提出了一种有效的可控调锗烯带隙的设计方法, 为锗烯在场效应管和其他纳米电子学器件中的应用提供了重要的理论指导.

关键词: 锗烯, 有机分子吸附, 衬底, 电子结构

PACS: 31.15.es, 68.65.-k, 73.20.At, 73.90.+f

DOI: 10.7498/aps.70.20201657

1 引言

锗烯是由锗原子组成的具有类似石墨烯结构的二维材料, 与组成石墨烯的 sp^2 杂化的碳原子不同, 锗原子在能量上更倾向于 sp^3 杂化^[1]. 2014年, 在 Pt(111) 金属表面通过超高真空表面物理气相可控生长锗原子法首次制备出单原子层锗烯^[2], 随后在 Au(111)^[3], Al(111)^[4], Cu(111)^[5] 等表面上也成功制备了锗烯. 锗烯具有诸多优异的性质和潜在的应用, 如高的载流子迁移率、量子自旋霍尔效应和优异的抗拉伸特性等, 这使得锗烯在半导体电子器件、传感器等方面具有重要的应用潜力^[6]. 特别是锗烯易于在现有的硅基和锗基电子工业中集成,

这也是促使人们广泛关注锗烯的另一个重要因素. 由于场效应晶体管中的开关电流比在很大程度上取决于沟道材料的带隙, 然而, 锗烯的微小带隙特点^[7]造成场效应晶体管无法有效地关闭^[8], 因此, 要实现锗烯在逻辑电路中应用, 必须在锗烯材料中打开一个合适的带隙. 对于场效应晶体管的室温运行, 需要高达 10—100 的开关电流比, 相对应的带隙应大于 100 meV^[9].

目前, 表面共价功能化^[10–12]、缺陷^[13–15]等方法可打开类石墨烯材料的带隙, 但是损伤了载流子迁移率. 对于高性能的锗烯基场效应晶体管来说, 目前需要解决的问题是在不降低电子性质的前提下打开较大的带隙. 最近, 研究表明表面物理吸附有机分子^[16,17]可以打开类石墨烯材料的带隙并保

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51801155) 和西安石油大学《材料科学与工程》省级优势学科 (批准号: YS37020203) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mx Xiao@xspu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: he Cheng@xjtu.edu.cn

持载流子迁移率. Wang 等^[17]研究了几种有机小分子吸附对锗烯电学性质的影响, 研究发现由于有机分子破坏了锗烯亚晶格的对称性, 有效地打开了锗烯的带隙 (3.9—81.9 meV), 并且保持了较小的有效质量和较高的载流子迁移率的狄拉克锥特性. 然而, 对于场效应晶体管的室温运行, 只有几十 meV 的带隙是远远不够的.

二维半导体纳米材料的带隙也可以通过施加外电场来进行调节. 已有研究表明, FGaNH 纳米薄膜 (GaN 表面镓原子进行氟化而氮原子进行氢化) 的带隙在正电场作用下会显著地拓宽, 而在负电场下则迅速减小^[18]. 双层石墨烯带隙随着外加电场强度 (0—0.3 V/Å) 的增强而增大, 可连续调谐到 250 meV^[19]. 锗烯和硅烯的带隙均伴随着外加垂直电场强度 (0—1.03 V/Å) 的增强呈现出线性增大趋势, 带隙大小可以分别达到 0.012 eV 和 0.016 eV^[20]. 锗烯表面吸附甲烷和氨气后形成的甲烷/锗烯体系和氨气/锗烯体系分别在外电场强度为 0—0.7 V/Å 和 0—0.6 V/Å 的范围内可以实现大范围的线性可调谐带隙 (0—69.39 meV 和 37.66—134.17 meV), 更重要的是, 带隙的大小只随着外电场强度发生变化, 而与电场方向几乎无关, 而且临界电场会导致带隙重新打开和关闭^[21].

此外, 二维半导体纳米材料的能带结构可以通过异质结构来进行调控. Zhang 等^[22]研究发现 GaAs/Ge/GaAs 量子阱由于 As-Ge 界面的电荷转移不同于 Ge-Ga 界面的电荷转移, 产生了强电场, 由此不仅降低了 Ge 的带隙, 而且诱导强烈的自旋轨道相互作用, 发生拓扑绝缘体转变. 对于锗烯/GaAs 体系, 锗烯可在 As-中断和 Ga-中断的 GaAs (111) 表面稳定存在, 并呈现蜂窝状六角几何构型, 然而锗烯与 GaAs 衬底间存在共价键作用, 破坏了锗烯的狄拉克锥电子性质, 而利用氢插层可恢复锗烯狄拉克电子性质^[23]. 近年来, 大量的实验和理论研究都表明, 弱相互作用不仅可以形成相对稳定的二维异质结构, 而且可以有效调节材料的电子性质. 例如锗烯的带隙可进一步通过其与衬底的相互作用来调节, 同时保留狄拉克锥特性^[6,24–26]. 然而, 衬底通常只对锗烯底层配对, 因此打开带隙的程度受到限制. 如果有有机分子沉积在上表面, 层间可以转移更多的电荷, 由此, 界面偶极子可以进一步增强, 这可能打开更大的带隙. Gao 等^[27]研究发现有机分子物理吸附以及硅烷衬底共同作用可有效拓

宽硅烯的带隙, 且载流子迁移率也得到了很好的保留. Zhou 和 Zhao^[28]研究发现四硫富瓦烯 (TTF)/锗烯/MoS₂ 带隙在正电场作用下呈现近似线性递增趋势, 而带隙在负电场作用下呈现近似线性递减趋势. 这些研究为调整锗烯的电子特性提供了有效的设计思路.

综合以上因素的考虑, 本文采用第一性原理方法研究有机分子和衬底在电场作用下调控锗烯电子性质的影响规律. 首先调查了有机分子 (苯和六氟苯) 吸附的锗烯体系在电场作用下的原子结构以及电学性质; 接下来选择锗烷 (HGeH) 作为衬底, 研究了有机分子吸附和衬底对锗烯电学性质的耦合作用; 最后探讨了外电场作用下有机分子/锗烯/衬底体系的电学性质变化趋势.

2 计算方法

采用基于密度泛函理论 DMoL³ 模块^[29,30] 研究外电场作用下有机分子吸附和衬底对锗烯原子结构和电学性质的影响. 相关交换函数用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法^[31]. 核处理方法使用的是全电子效应^[32], 基本设置使用双数字极化^[33]. 因标准的 PBE 泛函不能很好地描述层间或原子间弱相互作用, 本文采用 DFT-D (D 表示色散) 方法来研究有机分子和衬底与锗烯之间的相互作用^[34], 此方法已广泛地用于存在范德瓦耳斯力作用的异质薄膜^[35–39] 及表面吸附小分子的纳米薄膜体系^[40–42] 的理论研究中. 锗烯采用 2×2 的超晶胞, 在 *Z* 轴方向设置 15 Å 的真空层来避免相邻晶胞之间的相互作用, 所有原子均完全弛豫. 在结构优化与性质计算中, *K* 点设置为 $17 \times 17 \times 1$, 能量收敛公差为 1.0×10^{-5} Ha (1 Ha = 27.2114 eV), 最大力收敛公差为 0.002 Ha/Å, 最大位移收敛公差为 0.005 Å.

3 结果与讨论

3.1 有机分子吸附的锗烯体系

选择吸附的有机分子为苯 (C₆H₆) 和六氟苯 (C₆F₆). 由于锗烯原子结构特点, 它通常有四种典型的吸附位置, 即空心位、Ge—Ge 键中心处、锗烯中上层 Ge 原子的上方和下层 Ge 原子的上方. 此外, 考虑到有机分子取向及其高对称几何结构, 本

文从理论上针对在锗烯表面吸附有机分子形成的苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系构建了八种有机分子吸附构型,如图1所示. T-1和T-3构型的有机分子/锗烯体系中C—C键均垂直于Ge—Ge键, T-2和T-4构型的有机分子/锗烯体系中C—H(F)键均平行于Ge—Ge键, H-1构型的有机分子/锗烯体系中C—H(F)键垂直于Ge—Ge键, H-2构型的有机分子/锗烯体系中C—H(F)键平行于Ge—Ge键, B-1构型的有机分子/锗烯体系中C—C键垂直于Ge—Ge键, B-2构型的有机分子/锗烯体系中C—H(F)键平行于Ge—Ge键. 有机分子/锗烯体系通过吸附能计算结果来确定实验上可行的有机分子吸附构型,并获得最稳定的原子结构. 这种建模思路及方法已应用于硅烯表面吸附TTF分子体系^[27]和锗烯表面吸附四氰基苯分子(TCNB)体系^[43]中.

当有机分子吸附在锗烯上时,通过(1)式计算吸附能 E_{ad} :

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{有机分子}} + E_{\text{f-锗烯(s-锗烯)}} - E_{\text{总体}}, \quad (1)$$

其中, E_{ad} 表示锗烯表面上吸附单个有机分子的吸附能; $E_{\text{有机分子}}$ 表示每个苯分子或六氟苯分子的能量; $E_{\text{f-锗烯(s-锗烯)}}$ 表示独立的锗烯(衬底支撑的锗烯)的能量; $E_{\text{总体}}$ 表示表面吸附有机分子的锗烯体系的总能量. 根据(1)式,当吸附能 E_{ad} 越大时,表明有机分子和锗烯之间结合越强. 表1列出了苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的吸附能 E_{ad} 、吸附距离 H 、翘曲高度 d 和带隙 E_{g} .

由表1可知,苯/锗烯体系的最稳定的构型为T-1,而六氟苯/锗烯体系的最稳定的构型为T-4. 图2(a)和图2(b)给出了T-1构型的苯/锗烯体系和T-4构型的六氟苯/锗烯体系的原子结构图. T-1

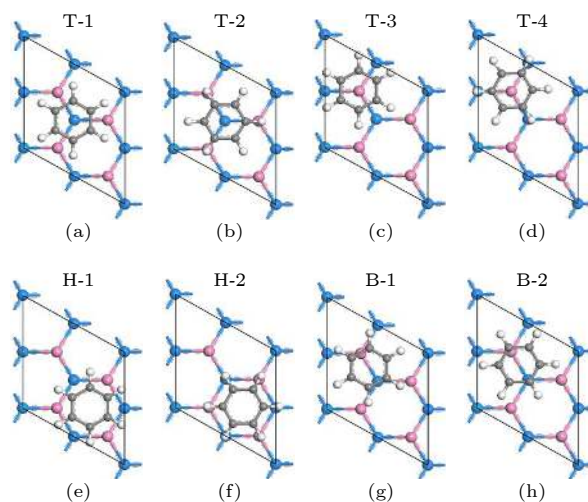


图1 有机分子吸附在 2×2 锗烯超晶胞表面的八种吸附构型示意图(粉色球和蓝色球分别表示锗烯中上层锗原子和下层锗原子,灰色球表示C原子,而白色球表示H原子或F原子)

Fig. 1. Schematic view of the eight adsorption configurations of the organic molecules adsorbed on the 2×2 supercell of germanene, where the pink balls represent the upper Ge atoms of the germanene, the blue balls represent the lower Ge atoms of the germanene, the gray balls represent the C atom, and the white balls represent the H or F atoms.

构型的苯/锗烯体系的吸附能 E_{ad} 约为0.676 eV,比其他构型体系的吸附能大了0.014—0.154 eV; T-4构型的六氟苯/锗烯体系的吸附能 E_{ad} 约为0.656 eV,比其他构型体系的吸附能大了0.009—0.135 eV. 同时, T-1构型的苯/锗烯体系比T-4构型的六氟苯/锗烯体系的吸附能大了0.020 eV. 研究表明,锗烯吸附苯和六氟苯的吸附能均比锗烯吸附乙炔(0.160 eV)、乙醇(0.406 eV)、甲醇(0.325 eV)、甲烷(0.114 eV)及氨分子(0.444 eV)^[21]大,这说明苯和六氟苯更容易吸附在锗烯表面上.

表1 苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的八种高对称吸附构型的吸附能 E_{ad} 、吸附距离 H 、翘曲高度 d 和带隙 E_{g}
Table 1. Adsorption energy E_{ad} , adsorption distance H , buckling height d and band gap E_{g} of eight highly symmetric adsorption configurations of benzene/germanene and hexafluorobenzene/germanene systems.

八种构型		T-1	T-2	T-3	T-4	H-1	H-2	B-1	B-2
苯/锗烯	E_{ad}/eV	0.676	0.662	0.605	0.617	0.525	0.522	0.640	0.638
	$H/\text{\AA}$	3.060	3.063	3.146	3.090	3.352	3.445	2.977	3.060
	$d/\text{\AA}$	0.804	0.795	0.741	0.739	0.720	0.720	0.793	0.783
	E_{g}/eV	0.036	0.035	0.041	0.039	0.009	0.010	0.044	0.044
六氟苯/锗烯	E_{ad}/eV	0.593	0.588	0.589	0.656	0.521	0.569	0.647	0.631
	$H/\text{\AA}$	3.005	3.160	3.020	2.970	3.114	3.141	2.982	3.054
	$d/\text{\AA}$	0.780	0.786	0.732	0.763	0.765	0.781	0.762	0.776
	E_{g}/eV	0.014	0.022	0.039	0.005	0.006	0.018	0.016	0.035

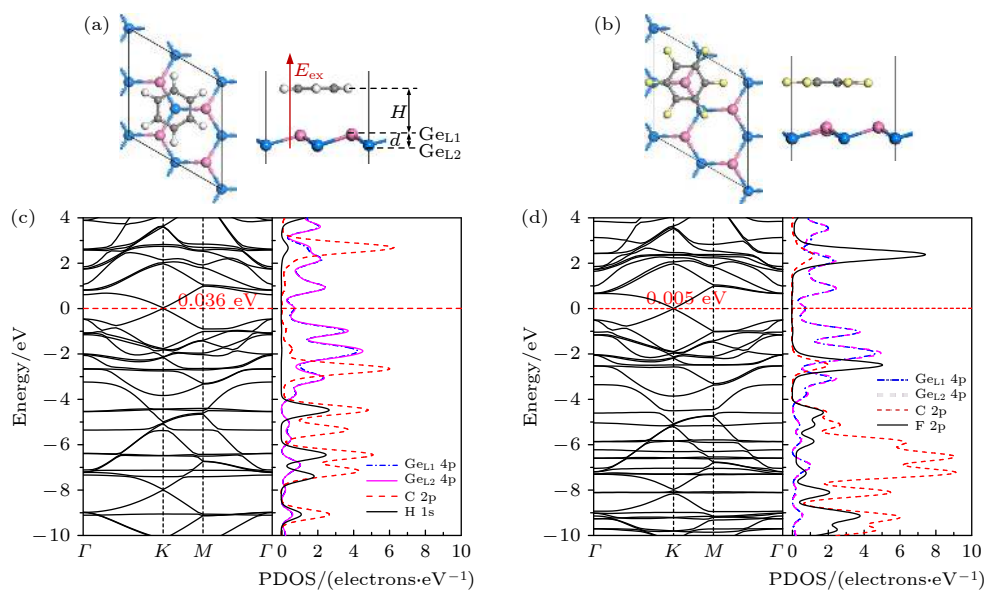


图 2 (a) T-1 构型的苯/锗烯体系的俯视图和主视图. (b) T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的俯视图和主视图. 粉色球和蓝色球分别表示锗烯上层和下层 Ge 原子, 灰色球表示 C 原子, 白色球和黄色球分别表示 H 原子和 F 原子; E_{ex} 表示垂直于锗烯的外电场强度, 从锗原子指向有机分子方向的电场为正电场, 反之为负电场. (c) T-1 构型的苯/锗烯体系的能带结构图和部分态密度 (PDOS) 图. (d) T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的能带结构图和部分态密度图

Fig. 2. (a) Top and side views of the benzene/germanene systems with T-1 configuration. (b) The top and side views of the hexafluorobenzene/germanene systems with T-4 configuration. The pink and blue balls represent the upper and lower Ge atoms of the germanene, respectively. The gray balls represent the C atom. The white and yellow balls represent the H and F atoms, respectively. External electric field E_{ex} perpendicular to the germanene is applied along the upward direction (defined as positive “+”, i.e., the electric field direction is from the germanene to the organic molecules at positive electric field) or the downward direction (defined as negative “-”). (c) Band structure and partial density of states (PDOS) of benzene/germanene with T-1 configuration. (d) Band structure and PDOS of hexafluorobenzene/germanene with T-4 configuration.

定义吸附距离 H 为体系结构优化后有机分子与锗烯上层 Ge_{L1} 原子之间的最小距离. 苯/锗烯体系中苯吸附距离 H 为 2.970—3.445 Å; 六氟苯/锗烯体系中六氟苯吸附距离 H 为 3.070—3.160 Å. 此外, 有机分子吸附会导致锗烯发生一定的变形, T-1 构型的苯/锗烯体系中锗烯翘曲高度 d 为 0.804 Å, 说明结构变形越大, 吸附能越大, 结构也越稳定. 然而, T-4 构型的六氟苯/锗烯体系虽然比其他几种构型的吸附能都大, 但锗烯的翘曲高度 ($d = 0.763$ Å) 却不是最大的. 与原始锗烯的翘曲高度 ($d = 0.694$ Å) 相比, 苯吸附后导致锗烯结构变形较大, 这再次说明了苯对锗烯的吸附作用比六氟苯的吸附作用强. 苯/锗烯体系或六氟苯/锗烯体系的吸附能和吸附距离都表明了苯分子或六氟苯分子和锗烯之间并没有形成化学键, 只是产生弱的层间交互作用. 由此, 不同的吸附构型的苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的原子结构和电子性质是相似的. 本文只研究了最稳定的 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系在外电场作用下的原子结构和电学性质.

为了研究有机分子对锗烯电学性质的影响, 计算了苯/锗烯体系以及六氟苯/锗烯体系的能带结构. 独立的锗烯具有微小带隙特点^[7]. 如图 2(c) 和图 2(d) 所示, 当锗烯表面吸附苯分子或六氟苯分子后, 狄拉克点周围的能带结构几乎不受影响, K 点附近的线性色散仍然存在, 这表明在吸附有机分子后, 载流子的迁移率可以很大程度上保持. 由于有机分子和锗烯之间弱的相互作用, 可以粗略地将能带结构看成是锗烯和苯分子或六氟苯的简单结合, 并且可以观察到 T-1 构型的苯/锗烯体系打开了约 0.036 eV 的直接带隙, 而 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系打开了约 0.005 eV 的直接带隙. 其他构型的苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系打开带隙的情况如表 1 所列. 该打开带隙现象类似于 TTF/硅烯^[27] 中观察到的现象. 图 2(c) 和图 2(d) 还分别给出了 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的部分态密度 (PDOS) 图. 研究结果表明, 苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的价带顶和导带底均主要由 Ge_{L1} 4p 轨道和 Ge_{L2} 4p 轨道决定, 并且苯和六氟苯与锗烯之间存在弱的交互作用.

为了证实苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系中锗烯保留了较高的载流子迁移率, 通过

$$m = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (2)$$

计算电子有效质量 m_e 和空穴有效质量 m_h , 采用

$$\mu = e\tau/m \quad (3)$$

计算电子和空穴两种载流子的迁移率 μ_e 和 μ_h . 这里 \hbar 表示普朗克常数, k 表示波矢量, $E(k)$ 表示色散关系, τ 表示散射时间.

对于原始的锗烯, μ_e 和 μ_h 的值分别为 $6.24 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.54 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44]. 假设散射时间 τ 与原始锗烯相同. 由 (2) 式和 (3) 式计算得到, 苯/锗烯体系中 m_e 和 m_h 分别是原始锗烯的 3.49 和 3.41 倍, μ_e 和 μ_h 的值分别为 $1.79 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.92 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 六氟苯/锗烯体系的 m_e 和 m_h 分别是原始锗烯的 3.21 和 3.13 倍, μ_e 和 μ_h 的值分别为 $1.94 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $2.09 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 研究表明, 表面吸附苯或六氟苯的锗烯体系保留了较高的载流子迁移率.

为了定量分析有机分子和锗烯之间的电荷转移量, 采用 Mulliken 布居分析, T-1 构型的苯/锗烯体系中 C_6H_6 分子向锗烯转移了 $0.029e$, 这表明苯分子是一个供体分子, 并且在锗烯亚晶格中上层 Ge 原子失去了 $0.177e$, 而下层 Ge 原子得到了 $0.206e$; 而 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系中 C_6F_6 分子从锗烯中得到了 $0.007e$, 说明六氟苯分子是一种

受体分子, 并且在锗烯亚晶格中上层 Ge 原子失去了 $0.305e$, 而下层 Ge 原子得到了 $0.298e$. 该研究结果表明, 有机分子吸附打破了锗烯中上层 Ge 原子和下层 Ge 原子之间的电荷分布平衡, 从而锗烯中 A 和 B 亚晶格周围的电子密度分布不均匀, 最终导致两个亚晶格之间不再等效. 因此, 根据紧束缚模型, K 点处的带隙可被打开[45].

对稳定的 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系分别施加外电场 E_{ex} (电场方向如图 2 所示), 研究了外电场对表面吸附有机分子的锗烯体系的电子性质的影响. 图 3 给出了 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的带隙 E_g 随外电场强度变化的规律图. 可以清楚地观察到, 这两种体系的带隙 E_g 均随着负电场或正电场强度 E_{ex} 的增大呈现出近似线性增加的趋势. 值得注意的是, 表面吸附有机分子的锗烯带隙的大小主要与外电场的强弱有关, 几乎与外电场方向无关. 对于 T-1 构型的苯/锗烯体系, 在负电场作用下, 当 E_{ex} 达到 -0.90 V/\AA 时, 带隙值可增加到 0.680 eV ; 在正电场作用下, 当 E_{ex} 达到 0.80 V/\AA 时, 带隙值可达到 0.593 eV . 当负电场或正电场的强度再增加时, T-1 构型的苯/锗烯体系的直接带隙均将转变为间接带隙, 甚至从半导体转变为导体特性. 对于 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系, 在负电场作用下, 当 E_{ex} 达到 -1.00 V/\AA 时, 带隙值可增加到 0.521 eV ; 在正电场作用下, 当 E_{ex} 达到

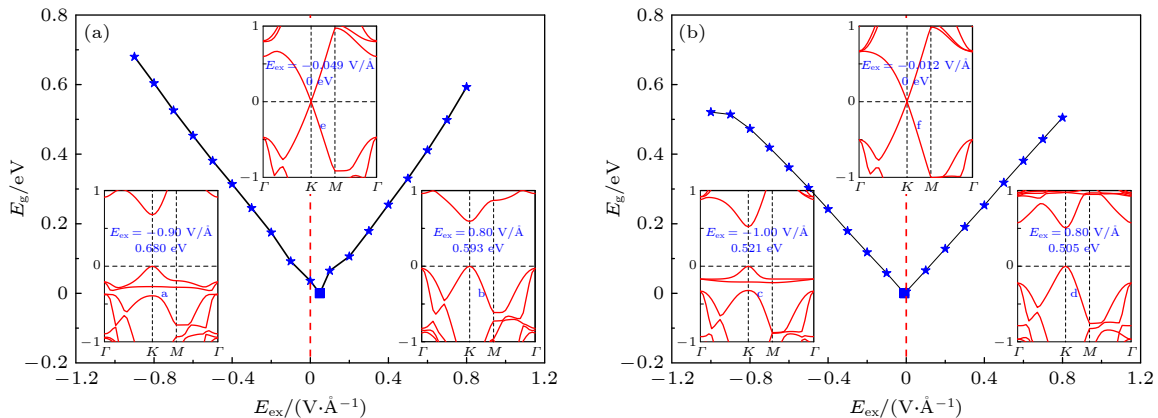


图 3 (a) T-1 构型的苯/锗烯体系和 (b) T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的带隙 E_g 随外电场强度 E_{ex} 的变化图, 插图 a—d 分别显示了两种体系在负电场和正电场作用下具有最大带隙时的能带结构, e 和 f 分别显示了两种体系在临界外电场下具有零带隙时的能带结构图

Fig. 3. Band gaps E_g of (a) benzene/germanene system with T-1 configuration and (b) hexafluorobenzene/germanene system with T-4 configuration as a function of the strength of the external electric field. The inserts a—d show the band structures of both systems with the maximum band gap under negative and positive electric field, while e and f show the band structure of both systems with the zero-gap under the critical external electric field.

0.80 V/Å时,带隙值可以达到 0.505 eV. 随着负电场或正电场的强度增加, T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的直接带隙也将逐渐减小, 甚至转变为间接带隙半导体, 最终转变为导体. 该现象与甲烷/锗烯体系和氨气/锗烯体系分别在外电场强度为 0—0.7 V/Å和 0—0.6 V/Å范围时呈现线性可调谐带隙 (0—69.39 meV 和 37.66—134.17 meV) 的变化趋势相同 [21]. 值得注意的是, 原始锗烯的带隙 E_g 在外电场作用下呈现线性增加趋势 [20], 当外电场强度 E_{ex} 达到 1.03 V/Å时, 锗烯可打开约 0.12 eV 的带隙, 而苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系在低于此电场强度情况下可分别打开约 0.680 eV 和 0.521 eV 的直接带隙, 这表明在外电场作用下表面吸附苯和六氟苯有机分子可有效拓宽锗烯的带隙.

进一步分析 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系在外电场作用下的电荷转移情况, 如图 4 所示. 在负电场作用下, 苯分子和六氟苯分子为受体分子, 当外电场强度 E_{ex} 达到一定值时, 锗烯中下层 Ge_{L2} 原子失去的电子逐渐增加, 而有机分子 (苯或六氟苯) 以及锗烯中上层 Ge_{L1} 原子得到的电子逐渐增加; 在正电场作用下, 苯分子和六氟苯为供体分子, 有机分子以及锗烯中上层 Ge_{L1} 原子失去的电子会逐渐增加, 而锗烯中下层 Ge_{L2} 原子得到的电子也将逐渐增加. 由此可知, 尽管外电场作用导致有机分子以及锗烯内部之间电荷转移方向不同, 但是伴随着 E_{ex} 的不断增强, 它们之间的电荷转移量 Q 都逐渐增加, 导致锗烯亚晶格之间的电荷分布不均更加显著, 从而促使 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系在外电场作用下可打开更大的带隙.

有机分子/锗烯体系的带隙 E_g 和电场强度 E 的依赖关系可以通过 K 点的双带模型 [46] 解释, 哈密顿量公式为

$$H = \begin{pmatrix} +eEd/2 & 0 \\ 0 & -eEd/2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

其中, E 为电场强度, d 为翘曲高度. 带隙 E_g 可以通过公式 $E_g = eEd$ 进行计算, 当电场强度 $E = 0$ 时, 带隙值为零. 然而, 在外电场强度 E_{ex} 为零时, 苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系带隙 E_g 分别为 0.036 eV 和 0.005 eV. 因此, (4) 式中的电场强度 E 应为复合电场强度, 包括内电场 E_{in} 和外电场 E_{ex} . 由于表面吸附的有机分子和锗烯之间存在电荷转移, 这可以采用电容器模型来进行讨论 [21]. 有机分子吸附诱导的内电场 E_{in} 与有机分子电荷转移量 Q 成正比, 可以通过公式 $E_{in} = 2Q/[\epsilon_0 a^2 \sin(\pi/3)]$ 计算, 其中 Q 表示转移电荷量, ϵ_0 表示真空电容率, a 表示锗烯晶格常数. 图 5 给出了不同外电场强度 E_{ex} 下 T-1 构型的苯/锗烯体系和 T-4 构型的六氟苯/锗烯体系内电场强度 E_{in} . 研究发现, 当外电场强度 E_{ex} 为零时, 苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的内电场 E_{in} 分别约为 -0.046 V/Å和 0.011 V/Å. 为了验证此理论, 详细模拟计算了苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系在外加负电场 (-0.1 — 0 V/Å) 和外加正电场 (0 — 0.1 V/Å) 下的电学性质, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示, 发现苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系分别在外加正电场 (0.049 V/Å) 和外加负电场 (-0.012 V/Å) 作用下带隙为零.

如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 在外电场作用下, 伴随负电场强度的增加, 苯分子和六氟苯分子为受

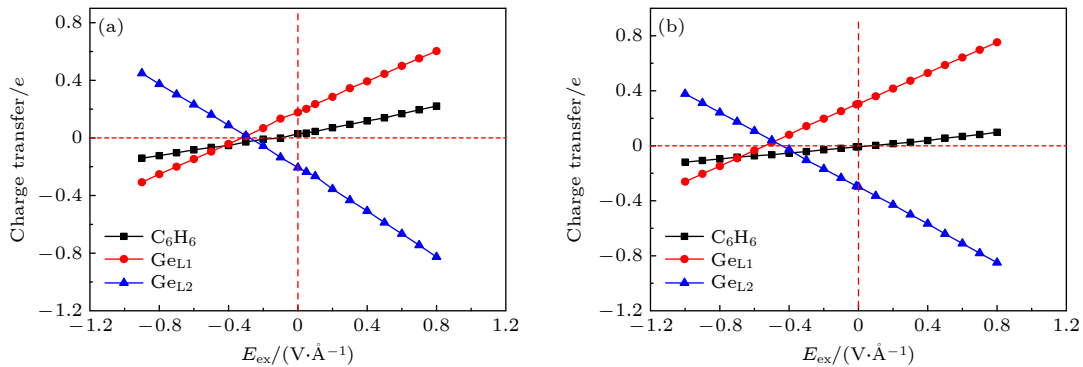


图 4 (a) T-1 构型的苯/锗烯体系和 (b) T-4 构型的六氟苯/锗烯体系电荷转移量 Q 随外电场强度 E_{ex} 变化关系图

Fig. 4. Charge transfer Q of (a) benzene/germanene system with T-1 configuration and (b) hexafluorobenzene/germanene system with T-4 configuration as a function of the strength of external electric field E_{ex} .

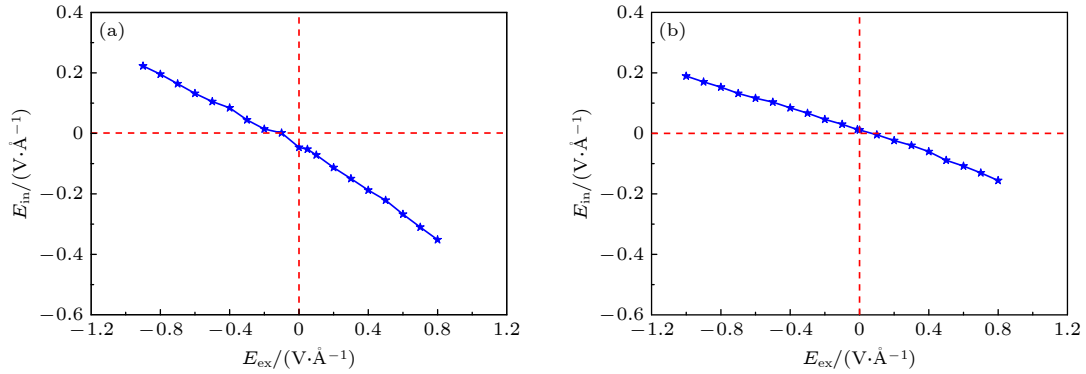


图 5 (a) T-1 构型的苯/锗烯体系和 (b) T-4 构型的六氟苯/锗烯体系的内电场强度 E_{in} 与外电场强度 E_{ex} 变化关系图

Fig. 5. Strength of internal electric field E_{in} of (a) benzene/germanene system with T-1 configuration and (b) hexafluorobenzene/germanene system with T-4 configuration as a function of the strength of external electric field E_{ex} .

体分子, 电子从锗烯转移到有机分子, 内电场 E_{in} 方向由锗烯指向有机分子; 而随着正电场强度的增加, 苯分子和六氟苯分子为供体分子, 电子从有机分子转移到锗烯, 导致内电场方向从有机分子指向锗烯. 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 尽管内电场方向始终与外电场方向相反, 并且 E_{in} 随着 E_{ex} 的增加也逐渐增大, 但是在稍大外电场强度 E_{ex} 作用下, E_{in} 绝对值小于 E_{ex} 绝对值, 由此复合电场强度 E 将与外电场方向一致, 并且随着外电场强度 E_{ex} 增加而增大. 而有机分子/锗烯体系中锗烯的翘曲高度 d 受外电场强度 E_{ex} 的影响变化不大. 依据公式 $E_g = eEd$, 本文结果清晰地解释了苯/锗烯体系和六氟苯/锗烯体系的带隙 E_g 随外电场强度 E_{ex} 呈现近似线性增加趋势的原因.

3.2 有机分子/锗烯/锗烷体系

锗烷 (GeH_4) 为无色、剧毒、可自燃、非腐蚀性气体; 热稳定性较差, 大约在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 就能检测到 GeH_4 分解为锗和氢, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下 GeH_4 几乎全部分解成单质锗和氢气; GeH_4 的自催化性很强, 一旦分解形成了金属覆盖膜, 就会急剧分解, 故其分解爆炸危险性很高^[47]. GeH_4 作为高纯单质锗的重要原材料, 主要应用于电子器件及太阳能电池等领域. 另一种锗烷 (HGeH) 为表面完全氢化的锗烯, 具有类似石墨烷的结构, 是一种新型二维材料, 并且可通过表面共价功能化来调节其直接带隙^[48,49]. HGeH 在室温下具有 $18000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高迁移率、非零带隙以及稳定性等优点, 促使其在电子和光电子器件等领域, 特别是场效应晶体管方面, 具有重要的应用前景^[50].

本文选择 HGeH 作为衬底材料来研究有机分子和衬底对锗烯原子结构和电学性质的影响, 主要有以下两个方面的原因. 一方面, HGeH 是一种类似于锗烯晶体结构的二维半导体材料, 其晶格常数为 4.05 \AA , 而锗烯的晶格常数为 4.02 \AA , 它们之间的晶格错配度只有 0.75% , 比锗烯与 GaAs 衬底^[23]、锗烯与 InSe 衬底^[26] 的错配度 (1.30% 和 2.00%) 更小, 这更容易形成匹配的异质结构^[8]. 将锗烯与 HGeH 衬底的结合能 (E_c) 定义为 $E_c = E_{\text{锗烯/HGeH}} - E_{\text{锗烯}} - E_{\text{HGeH}}$, 其中 $E_{\text{锗烯/HGeH}}$ 表示锗烯/HGeH 体系的总能量, $E_{\text{锗烯}}$ 表示原始锗烯的能量, E_{HGeH} 表示 HGeH 衬底的能量. 研究发现单元超晶胞锗烯与 HGeH 衬底的结合能 E_c 为 -0.292 eV , 这表明锗烯与 HGeH 衬底之间存在一定的相互作用力, 这有利于形成锗烯/HGeH 异质结构. 另一方面, 研究发现锗烯与 GaAs 衬底间存在共价键作用, 破坏了锗烯的狄拉克锥电子性质^[23], 而锗烯和 HGeH 之间不存在共价键作用, 而是通过弱的相互作用形成稳定的双层异质结构. HGeH 衬底仅破坏了锗烯亚晶格的对称性, 从而促使锗烯在狄拉克点上打开了带隙^[6], 并且很好地保留了锗烯的高载流子迁移率. 计算得到的锗烯/HGeH 体系的载流子迁移率 ($1.56 \times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 略大于锗烯/InSe 体系的载流子迁移率 ($1.42 \times 10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[26]. 由于不同堆垛模式的锗烯/HGeH 体系原子结构和电学性质相似, 本文在最稳定的锗烯/HGeH 体系原子结构基础上研究有机分子和衬底对外电场下锗烯电学性质的调控作用.

图 6(a) 和图 6(b) 给出了苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系最稳定的原子结构, 其

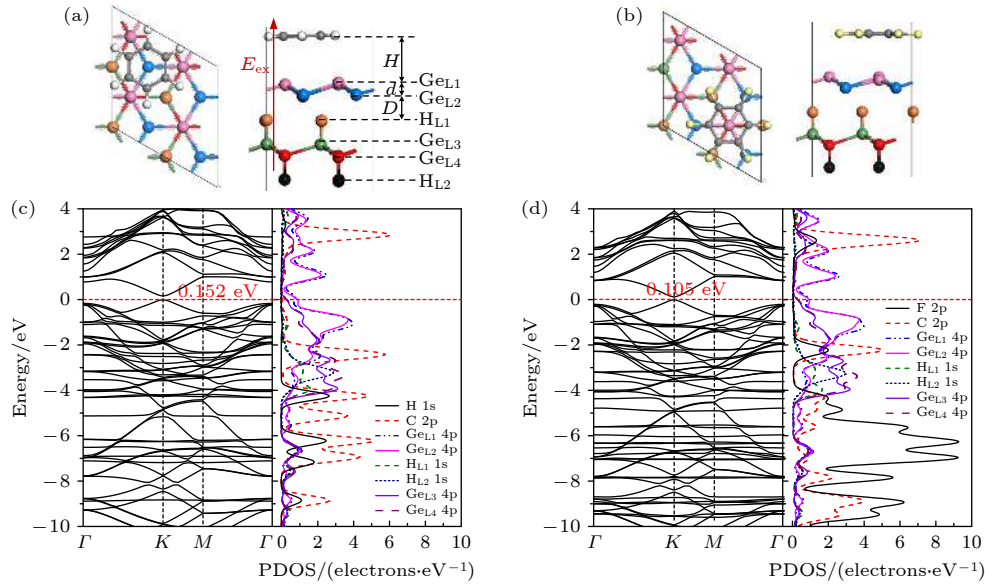


图 6 (a) 苯/锗烯/HGeH 体系的俯视图和主视图. (b) 六氟苯/锗烯/HGeH 体系的俯视图和主视图, 其中粉色球和蓝色球表示锗烯上层和下层 Ge 原子, 灰色球表示 C 原子, 白色球和黄色球表示有机分子中 H 原子和 F 原子, 橙色球和黑色球表示 HGeH 上层 H 原子和下层 H 原子, 绿色球和红色球表示 HGeH 上层和下层 Ge 原子; E_{ex} 表示垂直于锗烯的外电场, 从 HGeH 指向有机分子方向的电场为正电场, 反之为负电场. (c) 苯/锗烯/HGeH 体系的能带结构图和部分态密度 (PDOS) 图. (d) 六氟苯/锗烯/HGeH 体系的能带结构图和部分态密度图

Fig. 6. (a) Top and side views of the benzene/germanene/HGeH system. (b) Top and side views of the hexafluorobenzene/germanene/HGeH systems. The pink and blue balls represent the upper and lower Ge atoms of the germanene, respectively. The gray balls represent the C atom. The white and yellow balls represent the H or F atoms of organic molecules. The orange and black balls represent the upper and lower H atoms of HGeH. The green and red balls represent the upper and lower Ge atoms of HGeH, respectively. External electric field E_{ex} perpendicular to the germanene is applied along the upward direction (defined as positive “+”, i.e., the electric field direction is from the HGeH to the organic molecules at positive electric field) or the downward direction (defined as negative “-”). (c) Band structure and PDOS of benzene/germanene/HGeH. (d) Band structure and PDOS of hexafluorobenzene/germanene/HGeH.

中有机分子苯和六氟苯最稳定的吸附位置依然分别为 T-1 构型和 T-4 构型 (如图 1 所示). 根据 (1) 式可得出, 苯/锗烯/HGeH 体系的吸附能为 $E_{\text{ad}} = 0.708$ eV, 比苯/锗烯体系吸附能 (0.676 eV) 大了 0.032 eV. 相比苯/锗烯体系, 苯/锗烯/HGeH 体系中苯分子的吸附距离 H 缩短到 2.989 Å, 锗烯和 HGeH 间的最小层间距 D 为 1.525 Å, 锗烯的翘曲高度 d 增大到 0.886 Å. 六氟苯/锗烯/HGeH 体系的吸附能 E_{ad} 增大为 0.706 eV, 相应的吸附距离 H 减小到 2.959 Å, 锗烯和 HGeH 间的最小层间距 D 为 1.650 Å, 锗烯的翘曲高度 d 增大到 0.777 Å. 这一现象说明了有机分子/锗烯/HGeH 体系的吸附能越大, 锗烯的结构变形越大.

图 6(c) 和图 6(d) 分别给出了苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系的能带结构和部分态密度图. 由于锗烯与 HGeH 衬底存在交互作用, 这进一步影响了 K 点周围的抛物线色散关系, 苯/锗烯/HGeH 体系的直接带隙增加到 0.152 eV,

而六氟苯/锗烯/HGeH 体系的直接带隙增加到 0.105 eV. 该直接带隙的增大主要是由衬底和吸附的有机分子共同影响的. 分析部分态密度图可以发现, 尽管有机分子和衬底对锗烯的电子结构有一定的影响, 但是苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系中费米面附近的导带底和价带顶均主要由 $\text{Ge}_{\text{L}2}$ 4p 轨道和 $\text{Ge}_{\text{L}1}$ 4p 轨道决定. 通过 (2) 式和 (3) 式计算得出苯/锗烯/HGeH 体系中载流子迁移率 μ_{e} 和 μ_{h} 的值分别为 $1.36 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.31 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 而六氟苯/锗烯/HGeH 体系中载流子迁移率 μ_{e} 和 μ_{h} 的值分别为 $1.53 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.51 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 该结果表明, 在锗烷 (HGeH) 衬底和有机分子共同作用下锗烯依然可以在很大程度上保持载流子的迁移率.

进一步采用 Mulliken 布局分析, 对于苯/锗烯/HGeH 体系, C_6H_6 分子失去 0.035e, 锗烯中下层 $\text{Ge}_{\text{L}2}$ 原子失去 0.338e, 上层 $\text{Ge}_{\text{L}1}$ 原子得到 0.409e, HGeH 衬底失去 0.036e. 而对于六氟苯/锗烯/

HGeH 体系, C_6F_6 分子得到 $0.006e$, 锗烯中下层 Ge_{L2} 原子失去 $0.209e$, 上层 Ge_{L1} 原子得到 $0.242e$, HGeH 衬底得到 $0.039e$. 在两种体系中, 有机分子以及 HGeH 衬底导致锗烯中两个亚晶格之间电荷分布不均更加剧烈. 该电荷转移现象很好地解释了有机分子/锗烯/HGeH 体系中带隙增大的原因.

对苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系的稳定结构施加垂直电场 (电场方向如图 6 所示), 研究电场对两种体系电学性质的影响. 图 7 给出了苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系带隙 E_g 随外加电场强度 E_{ex} 的变化趋势. 研究表明, 在负电场作用下, 苯/锗烯/HGeH 体系的直接带隙 E_g 随着外加电场强度 E_{ex} 的增加而增加, 当 E_{ex} 为 -0.35 V/\AA 时, 直接带隙 E_g 达到最大值 (0.463 eV), 而外加负电场强度继续增大时, 该体系最终会转变为导体. 而对于六氟苯/锗烯/HGeH 体系, 在负电场作用下, 其直接带隙 E_g 将会继续

增加, 当 E_{ex} 为 -0.35 V/\AA 时, 直接带隙 E_g 达到最大值 (0.358 eV), 而外加负电场强度进一步增大时, 该体系将转变为导体. 值得注意的是, 苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系均在较小外加正电场强度 (0.1 V/\AA) 下从直接带隙半导体转变为导体. 该现象说明了有机分子/锗烯/HGeH 体系带隙不仅与外电场强度有关, 也与外电场方向有关.

图 8 给出了苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系在外电场作用下的电荷转移情况. 研究表明, 在外电场作用下, 两种体系均表现出从 HGeH 到锗烯的电荷转移现象. 对于外加负电场作用下苯/锗烯/HGeH 体系, 尽管苯分子在外电场强度 E_{ex} 为 $-0.2-0 \text{ V/\AA}$ 时为供体分子, 电子从苯分子转移给锗烯/HGeH 体系, 可能抵消苯/锗烯/HGeH 的界面偶极子, 但是 HGeH 转移给锗烯的电荷量远远大于苯与锗烯之间的电荷转移量, 诱

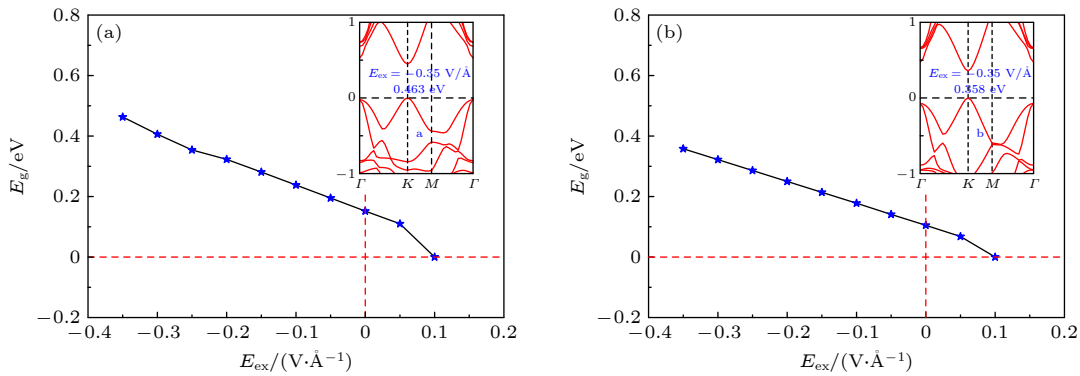


图 7 (a) 苯/锗烯/HGeH 体系和 (b) 六氟苯/锗烯/HGeH 体系的带隙 E_g 随外加电场强度 E_{ex} 的变化关系图, 其中插图显示了两个体系具有最大带隙时的能带结构

Fig. 7. Band gaps E_g of (a) benzene/germanene/HGeH system and (b) hexafluorobenzene/germanene/HGeH system as a function of the strength of the external electric field E_{ex} . The inserts show the band structures of both systems with the maximum band gaps.

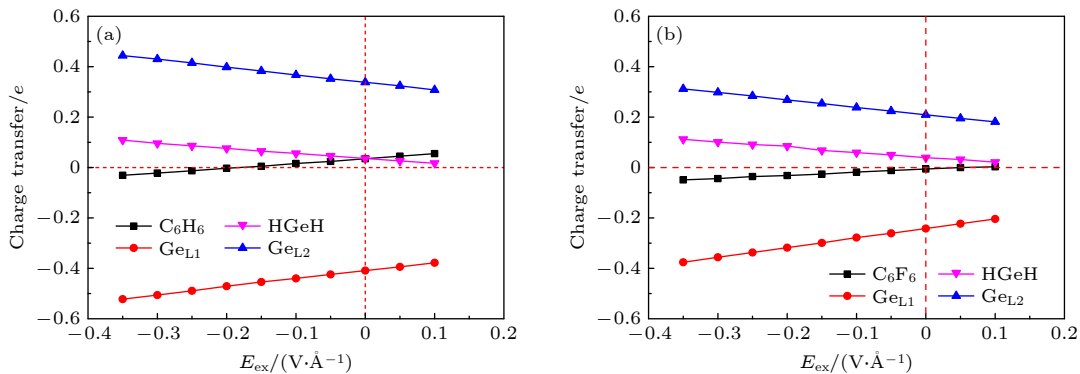


图 8 (a) 苯/锗烯/HGeH 体系和 (b) 六氟苯/锗烯/HGeH 体系的电荷转移量 Q 随外加电场强度 E_{ex} 变化关系图

Fig. 8. Charge transfer Q of (a) benzene/germanene/HGeH system and (b) hexafluorobenzene/germanene/HGeH system as a function of the strength of external electric field E_{ex} .

发外加负电场作用下锗烯中上层 Ge_{L1} 原子得到电子和下层 Ge_{L2} 原子失去电子的电荷量均单调线性增加, 这加剧了锗烯亚晶格间的电荷分布不均现象, 进一步增大了苯/锗烯/HGeH 体系的带隙 E_g . 对于外加负电场作用下六氟苯/锗烯/HGeH 体系, 六氟苯分子始终为受体分子, 它从锗烯中获取电子, 这进一步增加了界面偶极子, 并且随着负电场强度的增加, 锗烯中上层 Ge_{L1} 原子和下层 Ge_{L2} 原子间的电荷分布不均加剧, 最终促使六氟苯/锗烯/HGeH 体系的带隙 E_g 进一步拓宽. 值得注意的是, 在相同的负电场强度下, 苯/锗烯/HGeH 体系中锗烯亚晶格间电荷分布不均比六氟苯/锗烯/HGeH 体系的情况更为强烈, 导致苯/锗烯/HGeH 体系可打开相对较大的带隙 E_g . 该现象实际上是 HGeH 衬底、表面吸附的有机分子和电场的协同效应. 相反, 在外加正电场作用下, 两种体系中有机分子和 HGeH 均向锗烯转移电子, 削弱了有机分子/锗烯/HGeH 的界面偶极子, 从而使体系带隙 E_g 随正电场强度 E_{ex} 的增加而减小, 最终苯/锗烯/HGeH 体系和六氟苯/锗烯/HGeH 体系均在 $0.1 \text{ V}/\text{\AA}$ 下关闭带隙.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论并考虑范德瓦耳斯修正的第一原理模拟方法, 研究了有机分子吸附和衬底对电场作用下锗烯原子结构和电子性质的影响. 研究表明, 由于有机分子吸附和衬底通过弱的层间交互作用打破了锗烯亚晶格的对称性, 苯/锗烯体系可打开 0.036 eV 的带隙, 而六氟苯/锗烯体系打开 0.005 eV 的带隙; 在有机分子和锗烷 (HGeH) 衬底共同作用下, 苯/锗烯/HGeH 体系带隙增大到 0.152 eV , 六氟苯/锗烯/HGeH 体系带隙增大到 0.105 eV ; 载流子的迁移率可以很大程度上保持. 在一定的外电场强度作用下, 由于有机分子和 HGeH 衬底的电荷转移量增加以及体系内电场等因素导致有机分子/锗烯体系以及有机分子/锗烯/HGeH 体系的带隙可伴随外电场强度的增加呈现近似线性增大趋势. 这些研究结果为调控锗烯电子性质提供了有效的设计方法, 为锗烯在场效应管和其他纳米电子学器件中的应用提供有力的理论支持.

参考文献

- [1] Huang L, Du S X, Gao H J 2018 *Physics* **47** 173 (in Chinese) [黄立, 杜世萱, 高鸿钧 2018 *物理* **47** 173]
- [2] Li L F, Lu S Z, Pan J B, Qin Z H, Wang Y Q, Wang Y L, Cao G Y, Du S X, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [3] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Lay Le G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [4] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
- [5] Qin Z H, Pan J B, Lu S Z, Shao Y, Wang Y L, Du S X, Gao H J, Cao G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606046
- [6] Wu H, Li F 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 096801 (in Chinese) [武红, 李峰 2016 *物理学报* **65** 096801]
- [7] Liu C C, Feng W X, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [8] Wang T H, Zhu Y F, Jiang Q 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 12873
- [9] Zhu Y F, Dai Q Q, Zhao M, Jiang Q 2013 *Sci. Rep.* **3** 1524
- [10] Garcia J C, de Lima D B, Assali L V C, Justo J F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 13242
- [11] Gao N, Zheng W T, Jiang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 257
- [12] Wang R, Xu M S, Pi X D 2015 *Chin. Phys. B* **24** 086807
- [13] Gao J F, Zhang J F, Liu H S, Zhang Q F, Zhao J J 2013 *Nanoscale* **5** 9785
- [14] Li S, Wu Y F, Tu Y, Wang Y, Jiang T, Liu W, Zhao Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 7881
- [15] Liu H S, Feng H F, Du Y, Chen J, Wu K H, Zhao J J 2016 *2D Mater.* **3** 025034
- [16] Hu T, Gerber I C 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 2411
- [17] Wang Y P, Ji W X, Zhang C W, Li S S, Li F, Li P, Ren M J, Chen X L, Yuan M, Wang P J 2016 *Mater. Chem. Phys.* **173** 379
- [18] Chen Q, Hu H, Chen X J, Wang J L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 053102
- [19] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [20] Ni Z, Liu Q H, Tang K C, Zheng J X, Zhou J, Qin R, Gao Z X, Yu P, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [21] Liu G, Luo W W, Wang X, Lei X L, Xu B, Ouyang C Y, Liu S B 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5937
- [22] Zhang D, Lou W K, Miao M S, Zhang S C, Chang K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 156402
- [23] Zhang X, Guo Z X, Cao J X, Xiao S G, Ding J W 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 186101 (in Chinese) [张弦, 郭志新, 曹觉先, 肖思国, 丁建文 2015 *物理学报* **64** 186101]
- [24] Li X D, Wu S Q, Zhou S, Zhu Z Z 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 110
- [25] Ye H, Hu F F, Tang H Y, Yang L W, Chen X P, Wang L G, Zhang G Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 16067
- [26] Fan Y C, Liu X B, Wang J R, Ai H Q, Zhao M W 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 11369
- [27] Gao N, Lu G Y, Wen Z, Jiang Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 627
- [28] Zhou S, Zhao J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 21691
- [29] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [30] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [32] Koelling D D, Hartreermon B N 1977 *J. Phys. C* **10** 3107
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [34] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787

- [35] Li S, Wu Y F, Liu W, Zhao Y H 2014 *Chem. Phys. Lett.* **609** 161
- [36] Xie X Q, Ao Z M, Su D W, Zhang J Q, Wang G X 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1393
- [37] Chen Q L, Dai Z H, Liu Z Q, An Y F, Liu Y L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 136101 (in Chinese) [陈庆玲, 戴振宏, 刘兆庆, 安玉凤, 刘悦林 2016 *物理学报* **65** 136101]
- [38] Shen T, Ren J C, Liu X, Li S, Liu W 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 3110
- [39] He C, Han F S, Zhang J H, Zhang W X 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6923
- [40] Rubio-Pereda P, Takeuchi N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 27995
- [41] Su G R, Yang S, Jiang Y D, Li J T, Ren J C, Liu W 2019 *Prog. Surf. Sci.* **4** 100561
- [42] Gao W, Chen Y, Li B, Liu S P, Liu X, Jiang Q 2020 *Nat. Commun.* **11** 1196
- [43] Ye J P, Liu G, Han Y, Luo W W, Sun B Z, Lei X L, Xu B, Ouyang C Y, Zhang H L 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 20287
- [44] Ye X S, Shao Z G, Zhao H B, Yang L, Wang C L 2014 *RSC Adv.* **4** 21216
- [45] Quhe R, Fei R, Liu Q H, Zheng J X, Li H, Xu C Y, Ni Z Y, Wang Y Y, Yu D P, Gao Z X, Lu J 2012 *Sci. Rep.* **2** 853
- [46] Yan J A, Gao S P, Stein R, Coard G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 245403
- [47] Chen Y S, Liu X B 2013 *Low Temp. Spec. Gases* **31** 33 (in Chinese) [陈艳珊, 刘兴斌 2013 *低温与特气* **31** 33]
- [48] Amamou W, Odenthal P M, Bushong E J, O'hara D J, Luo Y K, Baren J V, Pinchuck I, Wu Y, Ahmed A S, Katoch J, Bockrath M W 2015 *2D Mater.* **2** 035012
- [49] Jiang S S, Bianco E, Goldberger J E 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 3185
- [50] Bianco E, Butler S, Jiang S S, Restrepo O D, Windl W F, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414

Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene*

Xiao Mei-Xia^{1)†} Leng Hao¹⁾ Song Hai-Yang¹⁾ Wang Lei¹⁾

Yao Ting-Zhen¹⁾ He Cheng^{2)‡}

1) (College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

2) (State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 7 October 2020; revised manuscript received 15 November 2020)

Abstract

The development potential of germanene-based integrated electronics originates from its high carrier mobility and compatibility with the existing silicon-based and germanium-based semiconductor industry. However, the small band gap energy band (Dirac point) of germanene greatly impedes its application. Thus, it is necessary to open a sizeable band gap without reducing the carrier mobility for the application in logic circuits. In this study, the effects of organic molecule (benzene or hexafluorobenzene) adsorption and substrate on the atomic structures and electronic properties of germanene under an external electric field are investigated by using density functional theory calculations with van der Waals correction. For benzene/germanene and hexafluorobenzene/germanene systems, four different adsorption sites are considered, with the center of the organic molecules lying directly atop the upper or lower Ge atoms of germanene, in the Ge-Ge bridge center, and on the central hollow ring. Meanwhile, different molecular orientations at each adsorption site are also considered. Thus, there are eight high-symmetry adsorption configurations of the systems, respectively. According to the adsorption energy, we can determine the most stable atomic structures of the above systems. The results show that the organic molecule adsorption can induce the larger buckling height in germanene. Both the adsorption energy and interlayer distance indicate that there is no chemical bond between the organic

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51801155) and the Provincial Superiority Discipline of Materials Science and Engineering of Xi'an Shiyou University, China (Grant No. YS37020203).

† Corresponding author. E-mail: mxxiao@xsyu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hecheng@xjtu.edu.cn

molecules and germanene. Mulliken population analysis shows that a charge redistribution in the two sublattices in germanene exists since benzene is an electron donor molecule and hexafluorobenzene is an electron acceptor molecule. As a result, the benzene/germanene system exhibits a relatively large band gap (0.036 eV), while hexafluorobenzene/germanene system displays a small band gap (0.005 eV). Under external electric field, germanene with organic molecule adsorption can exhibit a wide range of linear tunable band gaps, which is merely determined by the strength of electric field regardless of its direction. The charge transfer among organic molecules and two sublattices in germanene gradually rises with the increasing the strength of electric field, resulting in the electron density around the sublattices in germanene unequally distributed. Thus, according to the tight-binding model, a larger band gap at the *K*-point is opened. When germanane (fully hydrogenated germanene HGeH) substrate is applied, the band gaps further widen, where the band gap of benzene/germanene/germanane system can increase to 0.152 eV, and that of hexafluorobenzene/germanene/germanane system can reach 0.105 eV. The sizable band gap in germanene is created due to the symmetry of two sublattices in germanene destroyed by the dual effects of organic molecule adsorption and substrate. Note that both of organic molecules and substrate are found to non-covalently functionalize the germanene. As the strength of the negative electric field increases, the band gaps can be further modulated effectively. Surprisingly, the band gaps of the above systems can be closed, and reopened under a critical electric field. These features are attributed to the build-in electric field due to the interlayer charge transfer of the systems, which breaks the equivalence between the two sublattices of germanene. More importantly, the high carrier mobility in germanene is still retained to a large extent. These results provide effective and reversible routes to engineering the band gap of germanene for the applications of germanene to field-effect transistor and other nanoelectronic devices.

Keywords: germanene, organic molecule adsorption, substrate, electronic structure

PACS: 31.15.es, 68.65.-k, 73.20.At, 73.90.+f

DOI: [10.7498/aps.70.20201657](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657)