

氢空位簇调控锗烷的电子结构和分子掺杂*

杨子豪¹⁾ 刘刚^{1)†} 吴木生¹⁾ 石晶¹⁾ 欧阳楚英¹⁾ 杨慎博²⁾ 徐波^{1)‡}

1) (江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

2) (鸿之微科技(上海)股份有限公司, 上海 200120)

(2023年2月10日收到; 2023年3月14日收到修改稿)

锗烷因其合适的带隙、较高的电子迁移速率、较好的环境稳定性、较小的电噪声和超薄的几何结构,有望取代现有硅基或锗基材料成为下一代半导体器件的理想载体. 基于密度泛函理论和非平衡格林函数的第一性原理方法,研究了不同构型和浓度的氢空位簇对锗烷电子结构及锗烷中四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)分子掺杂性能的影响. 计算结果表明,不同构型氢空位簇的引入可诱导 Germanane_DDehydrogenated-xH (G_{D-xH})体系产生不同性质的磁性,且磁矩大小亦与Lieb定理的预测结果相符,并在 G_{D-xH} ($x = 1, 4, 6$)体系自旋向下的能带结构中实现由缺陷态引起的类p型半导体掺杂效应,其电子激发所需的能量则会随着体系脱氢浓度的升高而不断降低. 吸附TTF分子后, G/TTF 和 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 6$)体系表现出分子掺杂效应,且 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 6$)体系因分子轨道与缺陷态的杂化作用,可在自旋向上与自旋向下的能带结构中形成不同的掺杂类型. 进一步的量子输运计算还表明,Armchair和Zigzag类型的锗烷基器件表现为明显的各向同性,且TTF分子吸附所导致的载流子掺杂可大幅提高其*I-V*特性.

关键词: 锗烷, 缺陷, 分子吸附, 电子性质

PACS: 71.15.Mb, 61.72.J-, 74.20.Pq, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20230170

1 引言

近年来,随着纳米电子学的兴起,二维纳米器件的设计与应用逐渐成为业界的热点. 作为人类历史上合成的第一种二维材料^[1],石墨烯因其出色的电子特性早已引起了人们的广泛关注^[2-4],但石墨烯的零带隙半金属特性极大地阻碍了其在场效应晶体管等方面的应用. 为满足未来高性能电子器件的要求,寻找其他合适的二维半导体材料变得十分迫切.

2013年, Bianco等^[5]通过CaGe₂拓扑化学剥离的方法,首次通过实验合成了具有较高热稳定性

和抗氧化性的单层锗烷,其实验结果和基于HSE-06方法的密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算均表明,锗烷是具有约1.56 eV直接带隙的半导体材料,其电子迁移率可达约 1.8×10^4 cm²/(V·s),这极大地鼓舞了研究者们展开后续相关的理论和实验研究. 2016年, Sahoo等^[6]通过二维锗烷首次制备出了肖特基二极管,其出色的整流效应使其有望在光电子器件的实际应用中具备极大的潜力. 2017年, Madhushanka等^[7]首次通过实验制备了基于锗烷的场效应管. 在77 K(室温)下,电子(空穴)掺杂的锗烷器件具有高达 10^5 (10^4)的开/关电流比和 150 cm²/(V·s) (70 cm²/(V·s))的载流子迁移率. 相较于实验研究,理论研究更利

* 江西省自然科学基金(批准号: 20224ACB201010, 20212BAB201017)、国家自然科学基金(批准号: 12064014, 12064015, 51962010, 12174162, 12164019)和鸿之微项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 721lg@jxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

于实现对锗烷电子性质的灵活调控, 以便将其更好地应用于纳米电子器件, 而掺杂原子^[8]、外加应变或电场^[9,10]、脱氢^[11,12]和吸附分子^[13,14]等方法常用于调控锗烷电子结构及其物理和化学性质. 目前, 成熟的脱氢技术已可实现较为精确可控的氢缺陷调制, 这有利于脱去锗烷特定位置和特定数量的氢原子^[15]. 尤其值得关注的是, 脱氢还往往会诱导体系产生磁性, 而具有可调控的磁性是量子信息器件应用的前提. 因此, 采用脱氢的方式调控锗烷的电子性质仍具有较大的优势.

尽管如此, 锗烷基半导体器件在实际应用中仍面临许多挑战, 其中一个重大挑战便是如何实现有效且安全可控的载流子掺杂? 传统的半导体掺杂主要是通过离子注入和扩散实现的, 若将其应用于仅有原子层级别厚度的二维半导体材料, 无疑会使材料在掺杂的过程中极易受到破坏, 因此寻找二维半导体材料中安全有效的载流子掺杂方式非常重要. 据报道, 在不损坏衬底材料的前提下, 表面非共价吸附分子是一种安全有效的载流子掺杂方式^[16–20]. 在分子吸附并形成载流子掺杂的过程中, 人们最为关注的是吸附分子与材料表面电荷的转移情况, 因为通过电荷转移, 电子供体和电子受体分子可实现二维材料的非共价功能化. 其中, 四氰基喹啉二甲烷 (tetracyanoquinodimethane, TCNQ) 和四硫富瓦烯 (tetrathiafulvalene, TTF) 作为典型的电子受体和电子供体被广泛地用于分子吸附的调控. 例如, Wang 等^[17]通过在锗烷上吸附 TTF 分子, 实现了 -3% — 3% 的双轴应变下对锗烷的带隙和 n 型掺杂效应的线性调控; 而通过吸附 TCNQ 分子, 锗烷/TCNQ 表现出金属特性, 且可在 2.5% 的拉伸应变下, 实现较好的 p 型掺杂效应. Ye 等^[21]通过锗烷上 TTF 分子吸附实现了 n 型半导体掺杂效应, 并可通过外电场线性地调控其掺杂效应. 然而, 这些方法都是针对理想锗烷上的分子掺杂进行的调控. 众所周知, 在材料实际生长制备过程中, 不可避免地会存在一定数量的原子缺陷. 而对于锗烷而言, 这种缺陷往往对应的是氢原子处的缺陷. 即在实际制备过程中, 锗烷上往往会存在不同构型、不同浓度的氢原子缺陷, 并常常表现为不同形状和浓度的氢空位簇的形式, 而这些缺陷的形成必然会导致材料的费米能级发生变化, 其对应的缺陷态也会在一定程度上改变材料的电子特性, 当分子吸附在这些有缺陷的基底表面时, 其与基底的相互作用

乃至分子掺杂的效应也必然会发生相应变化.

为探索不同浓度与构型的氢空位簇对锗烷电子结构, 尤其是对其分子掺杂性能的影响, 本文通过构建锗烷上不同的脱氢构型来模拟氢空位簇的变化, 在此基础上进一步考虑弱相互作用时的分子掺杂, 以实现对锗烷电子结构和掺杂效应的有效调控. 考虑到缺陷处的 Ge 原子存在悬挂键, 对 O 和 N 原子较为敏感的 Ge 原子易与典型的电子受体 TCNQ 分子形成共价键, 从而不利于分子的非共价吸附与脱附. 因此, 本文仅以常见的 TTF 分子用于分子掺杂特性的研究与比较. 首先采用基于 DFT 的第一性原理方法, 研究了不同脱氢构型和浓度对锗烷能带结构的影响; 然后以脱氢锗烷体系作为衬底, 研究了 TTF 分子在脱氢锗烷上的掺杂效应. 最后基于非平衡格林函数, 分别计算了锗烷、脱氢锗烷、锗烷/TTF 以及脱氢锗烷/TTF 体系的量子输运特性, 为实验上设计高性能锗烷基器件提供了一种新的思路, 并为其实际应用提供了理论指导.

2 计算方法与细节

采用 DS-PAW^[22] 软件包进行基于 DFT 的第一性原理计算. 投影增广平面波 (projector-augmented wave, PAW)^[22] 方法被用来描述电子-离子的相互作用, 平面波截断能设为 500 eV, 而电子间的相互作用采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式描述^[23]. 利用共轭梯度法对结构进行几何优化, 直到每个原子受力小于 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$, 能量收敛标准为 10^{-5} eV . 为研究脱氢类型和浓度对锗烷电子性质的影响, 同时避免周期性边界条件引起相邻 TTF 分子的相互作用, 计算时选择了 $5 \times 5 \times 1$ 的锗烷超胞, 其 z 方向上真空层设为 20 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$). 因脱氢可使体系引入磁性, 故计算时考虑了自旋极化. 使用 Monkhorst-Pack 方法在布里渊区近似积分^[24], 网格尺寸选为 $3 \times 3 \times 1$. 考虑到层间的弱范德瓦耳斯相互作用, 采用 Grime 的零阻尼 DFT-D3 方法修正^[25]. Bader 电荷分析被用来描述 TTF 分子和衬底之间的电荷转移^[26]. 体系脱氢导致的 H 原子缺陷浓度 ρ_{H} 可定义为

$$\rho_{\text{H}} = \frac{n_{\text{D-}x\text{H}}}{n_{\text{initial}}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, n_{initial} 为 $5 \times 5 \times 1$ 锗烷超胞中的 H 原子数, $n_{\text{D-}x\text{H}}$ 为脱去的 H 原子数. 当 TTF 分子吸附在不同 H 原子缺陷浓度的锗烷体系上时, 其吸附能 E_{ad} 的表达式为

$$E_{\text{ad}} = -(E_{\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}/\text{TTF}} - E_{\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}} - E_{\text{TTF}}), \quad (2)$$

其中, $E_{\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}/\text{TTF}}$, $E_{\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}}$ 和 E_{TTF} 分别是 TTF 分子吸附在脱氢锗烷上体系的能量, 脱氢锗烷体系的能量和孤立 TTF 分子的能量, x 代表脱氢个数.

输运性质计算采用基于非平衡格林函数的 Nanocal[27–29] 软件包进行. 构建的二端口锗烷器件模型中选择 x 方向为周期方向, 选择 y 方向为输运方向, 而在 z 方向上添加了 20 \AA 的真空层. 计算中采用双 ζ 偏振 (double-zeta plus polarization, DZP) 原子轨道基, 使用线性自旋极化的 PBE 形式交换关联泛函. 截断能设为 80 hartree ($1 \text{ hartree} = 4.356 \times 10^{-18} \text{ J}$), 电子透射谱和电流计算时的 K 点设为 $120 \times 1 \times 1$.

3 结果与讨论

3.1 锗烷中的氢空位簇

以往研究表明, 引入原子缺陷是一种简单地调控二维材料带隙和磁性的方式[11,30–32]. 对于锗烷而言, 单侧和双侧的氢空位簇均可使锗烷获得磁性[11,12]. 因此, 在 Device Studio 软件平台上[33], 首先以 $5 \times 5 \times 1$ 的锗烷 (50 个 Ge 原子, 50 个 H 原子) 超胞为基础, 通过删减 H 原子, 设计了 4 种具

有代表性的 H 原子空位簇: 即脱去一个 H 原子的点形空位簇 ($\text{G}_{\text{D-1H}}$)、脱去 2 个 H 原子的线形空位簇 ($\text{G}_{\text{D-2H}}$)、脱去 4 个 H 原子的三角形空位簇 ($\text{G}_{\text{D-4H}}$) 和脱去 6 个 H 原子的矩形空位簇 ($\text{G}_{\text{D-6H}}$), 其对应的几何构型分别如图 1(a)–(d) 所示. 以 $\text{G}_{\text{D-4H}}$ 体系为例, 由于锗烷中的 H 原子以上下交替的形式依次吸附在相邻 Ge 原子的两侧, 故三角形区域中心的 Ge 原子下方和其周围相邻 3 个 Ge 原子上方的 H 原子被脱去.

不同于锗烯中介于 sp^2 和 sp^3 杂化之间的 Ge 原子, 锗烷中每个 Ge 原子均与相邻的 3 个 Ge 原子和一个 H 原子通过 σ 键相连, 从而形成较为稳定的 sp^3 杂化[34,35]. 其对应的 Ge–H 键和 Ge–Ge 键长度分别为 1.561 \AA 和 2.467 \AA , 平均褶皱高度为 $\Delta = 0.725 \text{ \AA}$, 这都与以往的 DFT 计算结果相一致[8,12,17,35]. 这里褶皱高度 Δ 被定义为锗烷原胞中上下 Ge 原子沿 z 方向的距离. 相较本征锗烷, 4 种具有不同氢空位簇的锗烷结构整体变化并不明显 (表 1), 其 Ge–H 键长 $d_{\text{Ge-H}}$ 在 1.561 – 1.570 \AA 之间, Ge–Ge 键长 $d_{\text{Ge-Ge}}$ 在 2.345 – 2.493 \AA 之间, Ge 原子的平均褶皱高度 Δ 位于 0.726 – 0.735 \AA 之间, μ 为净磁矩.

为了判断氢空位簇导致的体系磁性变化, 还计算了这 4 种典型构型的磁矩. 与 Zhou 等[11]、Zhao 和 Zeng[12] 所报道的一样, H 原子空位簇的引入确实可诱导体系产生磁性. 如表 1 所列, 4 种 H 原子空位簇构型 ($\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}$ ($x = 1, 2, 4, 6$)) 的净磁矩分别约为 $1 \mu_{\text{B}}$, $0 \mu_{\text{B}}$, $2 \mu_{\text{B}}$ 和 $0 \mu_{\text{B}}$, 分别对应为铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性和反铁磁性. 注意到, 当 H 原子空位簇构型为 $\text{G}_{\text{D-}x\text{H}}$ ($x = 2, 6$) 时, 体系的净磁

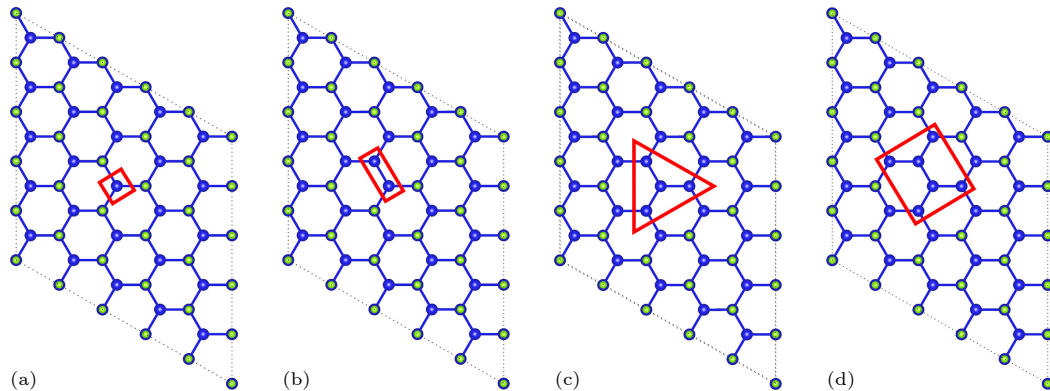


图 1 锗烷中典型的 4 种氢空位簇构型俯视图 (蓝色和绿色小球分别代表 Ge 和 H 原子) (a) $\text{G}_{\text{D-1H}}$; (b) $\text{G}_{\text{D-2H}}$; (c) $\text{G}_{\text{D-4H}}$; (d) $\text{G}_{\text{D-6H}}$

Fig. 1. Top view of four typical configurations for different hydrogen vacancy clusters in germanane: (a) $\text{G}_{\text{D-1H}}$; (b) $\text{G}_{\text{D-2H}}$; (c) $\text{G}_{\text{D-4H}}$; (d) $\text{G}_{\text{D-6H}}$. Blue and green spherules represent Ge and H atoms, respectively.

表 1 本征锗烷和脱氢锗烷的磁矩、Ge—H 键长、Ge—Ge 键长以及 Ge 原子的平均褶皱高度

Table 1. Magnetic moment, Ge—H bond length, Ge—Ge bond length and the average height of the Ge atoms in different configurations of dehydrogenated germanane.

参数	Germanane	G _{D-1H}	G _{D-2H}	G _{D-4H}	G _{D-6H}
μ/μ_B	0	1.000	0	2.000	0
$d_{\text{Ge-H}}/\text{\AA}$	1.561	1.561—1.568	1.562—1.567	1.562—1.567	1.564—1.570
$d_{\text{Ge-Ge}}/\text{\AA}$	2.467	2.465—2.487	2.345—2.493	2.430—2.492	2.415—2.492
$\Delta/\text{\AA}$	0.725	0.726	0.733	0.734	0.735

矩为 0, 这似乎与脱氢后因孤立的 p_z 轨道电子诱导体系产生磁性的判断相违背. 但事实上, 这些结果可以通过 Lieb 定理^[36] 对其做出预测及解释. 与石墨烯一样, 一个锗烷原胞的晶格其实是由 2 个完全相同的子晶格 A-和 B-套构而成的^[11,37], 其中来自 A- 和 B-子晶格的 Ge 原子分别被来自其上方和下方的 H 原子所饱和. 根据 Lieb 定理, G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系的磁矩可大致由 A- 和 B-子晶格 Ge 原子位上脱 H 个数之差进行估计, 即 $\mu_{\text{total}} = |m - n|\mu_B$, 其中 $m(n)$ 对应为 A- (B-) 子晶格内的 Ge 原子上脱去的 H 原子数^[36]. 按照 Lieb 定理, G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系中 $|m - n|$ 应该分别为 $|1 - 0|$, $|1 - 1|$, $|3 - 1|$ 和 $|3 - 3|$, 故其对应的净磁矩分别为 $1\mu_B$, $0\mu_B$, $2\mu_B$ 和 $0\mu_B$, 这与表 1 中的计算结果保持一致.

为了更好地理解这些氢空位簇对锗烷电子性质的影响, 图 2(a)—(e) 给出了无缺陷和具有 4 种典型氢空位簇 G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系的自旋极化能带结构. 与以往的报道一样, 无磁性的本征锗烷在 PBE 下具有 0.985 eV 的直接带隙 (定义为 Γ 点处价带顶和导带底之间的能量差 E_g). 而对比图 2(a) 中完美锗烷的能带结构可发现, 在 G_{D-xH} ($x = 1, 4, 6$) 体系自旋向下的能带中, Γ 点处均出现了位于价带顶与导带底之间的平直的能量色散. 由于氢空位簇的引入, 很自然推测这些平带是由氢空位簇缺陷所导致的. 为简单起见, 下面仅以图 2(b) 中的 G_{D-1H} 体系为例来分析其来源. 为证明此平直的能量色散来自于缺陷态的贡献, 给出了其对应的能带分解电荷密度图, 如补充材料图 S1 (online) 所示. 很明显, 当此处的 Ge 原子脱去了一个 H 原子后, 其 p_z 轨道上存在一个未配对的电子^[11,12], 在自旋极化作用下产生自旋劈裂, 其自旋向上与自旋向下的能带分别对应为 α 和 α' . 从图 S1 能带分解电荷密度也能够清晰地看到, α 和 α' 能带所对应的

电荷密度确实都局域在脱氢的 Ge 原子处, 这说明平直的色散的确源自于缺陷处的 Ge 原子, 这与 Zhao 和 Zeng^[12] 的结论也高度一致. 值得注意的是, 由于在体系自旋向下的能带结构中引入了位于导带底与价带顶之间的缺陷态, 电子从价带激发到导带所需的能量从 0.985 eV 变为了 0.801 eV (这里把 Γ 点处价带顶到缺陷带之间的能量差定义为 E_p), 产生了类似于 p 型半导体掺杂的效应.

不同于 G_{D-xH} ($x = 1, 4$) 中的铁磁与亚铁磁性, 因 G_{D-2H} 与 G_{D-6H} 体系的反铁磁性表现出净磁矩为零, 故 G_{D-2H} 与 G_{D-6H} 体系自旋向上与自旋向下的能带结构完全相同, 体现出磁矩为零时的能带简并特征, 如图 2(c) 和图 2(e) 所示. 然而, 当氢空位簇的构型发生变化时, 如 G_{D-4H} 和 G_{D-6H} 体系则再次出现与 G_{D-1H} 体系相似的 p 型掺杂现象, 而 G_{D-4H} 自旋向下的能带结构中出现了 2 条位于价带顶与导带底之间的平直能带, 如图 2(d) 所示. 究其原因, 是 G_{D-4H} 体系的亚铁磁性磁矩为 $2\mu_B$, 与 $0\mu_B$ 时的 G_{D-2H} 和 G_{D-6H} 体系相比, 体系中多出了 2 个独立的多余 p_z 轨道电子, 自旋劈裂后产生了两条能量几乎相同的色散带. 同时还注意到图 2 中 E_g 仅发生了约 42 meV 的改变, 其原因可通过平均褶皱高度的变化加以解释. 因为锗烷带隙的变化一定程度上依赖于平均褶皱高度的变化^[21], 而本征锗烷与这些具有不同氢空位簇的锗烷相比, 其平均褶皱高度并未发生明显改变, 因此 E_g 未发生明显变化. 综合体系磁矩变化与类 p 型掺杂效应的强弱, 图 2(f) 清晰地表明氢空位簇的引入可导致锗烷产生磁性, 其磁矩大小由其构型决定并可通过 Lieb 定理加以预测, 而 G_{D-xH} ($x = 1, 4, 6$) 体系可导致缺陷态引入的类 p 型掺杂效应, 并且其掺杂效应的强弱受控于体系脱氢的浓度, 电子激发所需的能量 E_p 会随着体系脱氢浓度的增大而逐渐降低至 0.646 eV.

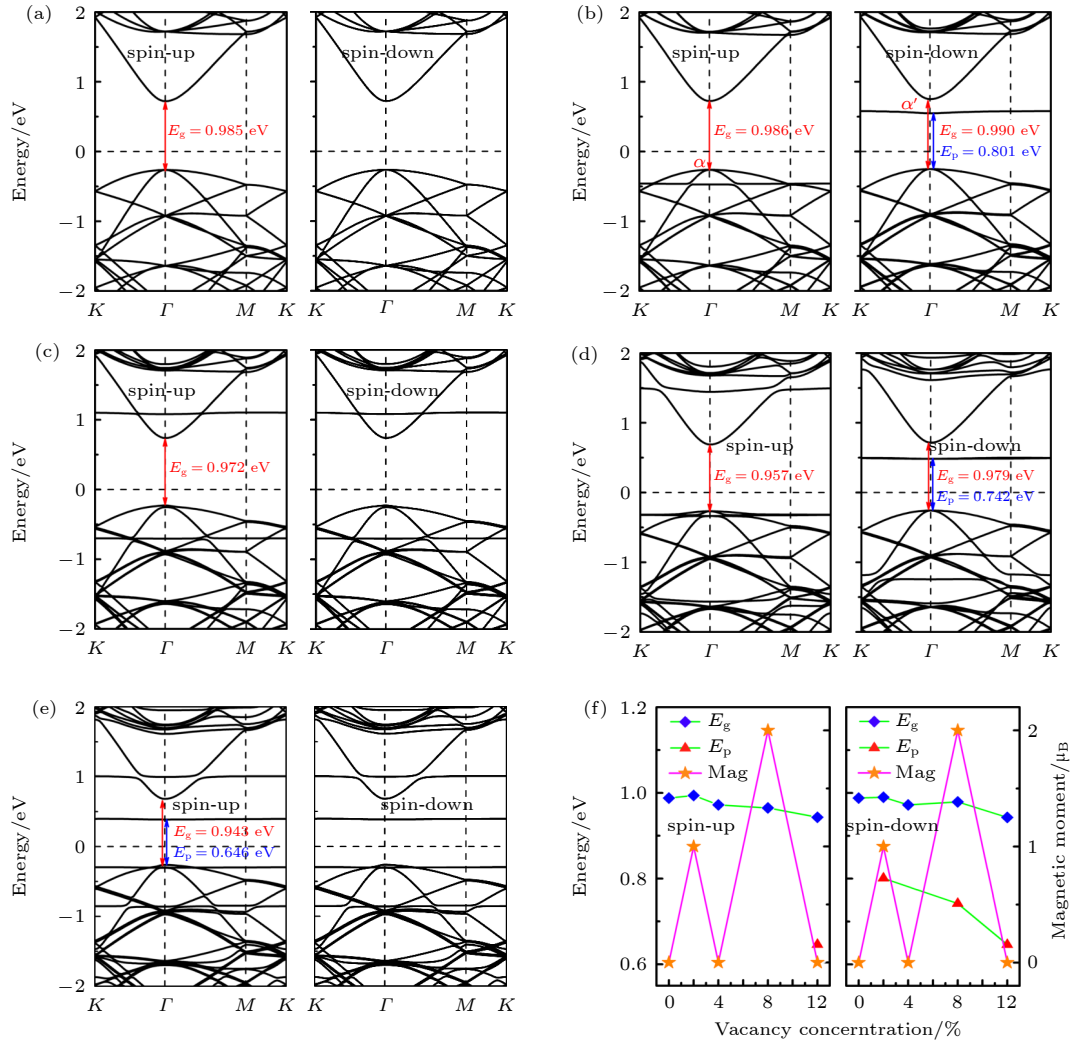


图 2 (a)–(e) 锗烷和不同氢空位簇锗烷 G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系对应的能带结构; (f) E_g , E_p 和体系磁矩随脱氢浓度的变化
 Fig. 2. (a)–(e) Corresponding band structures of germanane and different hydrogen vacancy clusters G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) systems; (f) E_g , E_p and magnetic moment as a function of dehydrogenation concentration.

3.2 脱氢锗烷上的 TTF 分子吸附

虽然不同氢空位簇的引入能够改变体系的磁性和磁矩的大小, 并形成类 p 型掺杂效应, 但这并非真正意义上的外部载流子掺杂, 而非共价地吸附分子可实现安全有效的载流子掺杂. 以往研究表明, 非共价吸附 TTF 分子可在锗烷中实现有效的 n 型掺杂效应, 为了进一步探索氢空位簇对锗烷中 TTF 分子掺杂的作用, 分别计算了 4 种脱氢锗烷体系吸附 TTF 分子时的电子结构. 为找到 TTF 分子在本征锗烷和 G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系上的最佳吸附位, 首先考虑了 TTF 分子在锗烷上的 4 种典型吸附位: 位于 Ge—Ge 键中心正上方的桥位 (B-site), 位于六边形 Ge 环中心正上方的穴位 (H-site), 位于凸面 Ge 原子正上方的顶位 (T-site),

位于凹面 Ge 原子正上方的谷位 (V-site). 考虑到锗烷 Armchair 和 Zigzag 的 2 种边缘结构, 实际上 TTF 分子在锗烷上共有 8 种吸附构型, 可分别命名为 B1-site, B2-site, H1-site, H2-site, T1-site, T2-site, V1-site, V2-site, 如补充材料图 S2 (online) 所示. 通过比较各吸附位对应的吸附能, 最终可确定 TTF 分子在锗烷和 G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系上的最佳吸附构型, 如图 3(a)–(e) 所示, 其对应的吸附能、吸附高度和基本结构信息如表 2 所列, E_{ad} 为吸附能, Q 为电荷转移量, 吸附距离 d 定义为 TTF 分子质心和衬底中所有 Ge 原子平均质心之间沿 z 方向的距离.

如图 3 所示, 不同于 TTF 在无缺陷锗烷上的吸附, 由于氢空位簇的存在, TTF 分子在 G_{D-xH} ($x = 1, 2, 4, 6$) 上的吸附表现出了更为明显的倾斜与

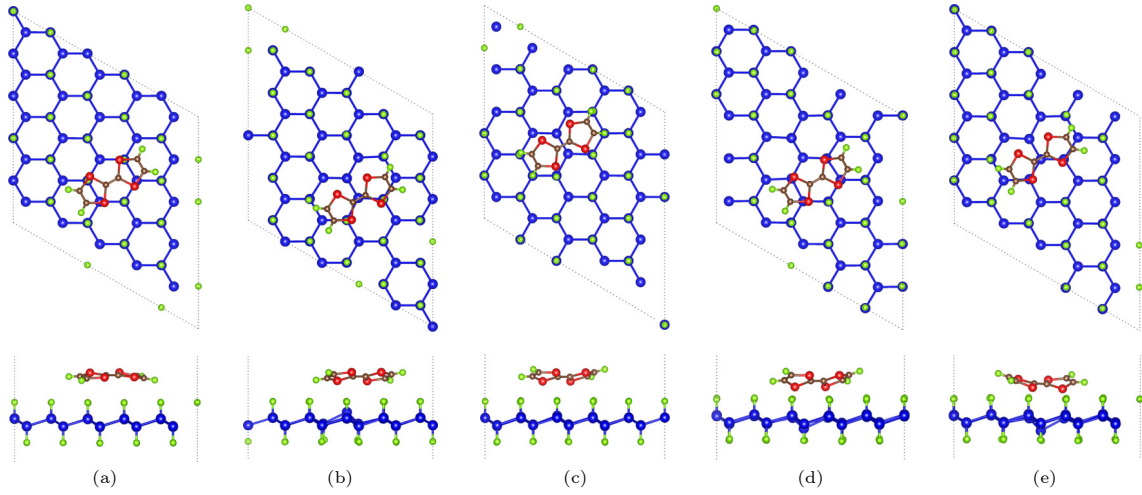


图3 G/TTF 和 $G_{D,\text{text}\{x\}H}/\text{TTF}$ ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系最佳吸附构型的俯视图和侧视图 (a) G/TTF, H2-site; (b) G_{D-1H}/TTF , V2-side; (c) G_{D-2H}/TTF , B2-side; (d) G_{D-4H}/TTF , H2-side; (e) G_{D-6H}/TTF , V2-side. 蓝色、绿色、红色和棕色小球分别代表 Ge, H, S 和 C 原子

Fig. 3. Top and side views of optimal adsorption configuration of G/TTF and G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) systems : (a) G/TTF, H2-site; (b) G_{D-1H}/TTF , V2-side; (c) G_{D-2H}/TTF , B2-side; (d) G_{D-4H}/TTF , H2-side; (e) G_{D-6H}/TTF , V2-side. Blue, green, red and brown spheres represent Ge, H, S, and C atoms, respectively.

表2 G/TTF 和 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系最佳吸附构型所对应的吸附能, 净磁矩, 结构参数和电荷转移量
Table 2. Adsorption energy, magnetic moment, structural parameters and charge transfer of optimal adsorption configuration of G/TTF and G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) systems.

参数	G/TTF	G_{D-1H}/TTF	G_{D-2H}/TTF	G_{D-4H}/TTF	G_{D-6H}/TTF
E_{ad}/eV	0.583	0.889	0.766	0.895	1.230
μ/μ_B	0	1.000	0	2.000	0
$d/\text{\AA}$	4.592	4.294	4.307	3.737	3.527
$d_{\text{Ge-Ge}}/\text{\AA}$	2.468—2.470	2.467—2.523	2.384—2.501	2.469—2.506	2.423—2.517
$d_{\text{Ge-H}}/\text{\AA}$	1.560—1.568	1.563—1.571	1.563—1.571	1.563—1.577	1.563—1.570
$\Delta/\text{\AA}$	0.735	0.738	0.734	0.739	0.736
Q/e	0.029	0.392	0.195	0.230	0.200

形变. 在图 3(b)—(e) 中, TTF 分子中间的 C 和 S 原子向中间凹陷, 两侧的 C 和 H 原子向上翘起, 表现出向上弯曲的特点. 相比之下, 吸附衬底的结构形变较小, Ge—Ge 键和 Ge—H 键长变化范围分别达到 2.384—2.523 Å 和 1.563—1.577 Å, 且基底形变主要集中在吸附分子的正下方局部区域, 对应的 TTF 分子吸附距离分别为 4.294 Å, 4.307 Å, 3.737 Å 和 3.527 Å (表 2). 由表 2 中吸附能与吸附距离的变化来看, 无缺陷的锗烷吸附 TTF 分子时, 对应着最小的吸附能 (0.583 eV) 和最大的吸附距离 (4.592 Å). 随着氢空位簇的构型与脱氢浓度的变化, 吸附能与吸附距离也发生了相应变化, 直至出现矩形氢空位簇时对应的最大的吸附能 (1.230 eV) 和最小的吸附距离 (3.527 Å), 其基本变化规律对应为: 吸附能大则吸附距离小. 但总体

而言, 由于 TTF 分子与吸附衬底间的仅存在弱范德瓦耳斯相互作用, TTF 分子对吸附衬底结构的影响较小, 并且体系的磁性及磁矩大小仍与未吸附 TTF 分子时保持一致.

为获得 TTF 分子吸附对缺陷体系电子结构的影响, 计算了 G/TTF 和 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系相应的能带结构, 如图 4(a)—(e) 所示. 与图 2 类似, E_g 为 Γ 点处导带底与价带顶间的能量差, E_n 为费米能级以下最近的分子带或缺陷带到导带底之间的能量差, E_p 为价带顶到费米能级以上最近的分子带或缺陷带之间的能量差. 以往的研究结果表明^[17], 吸附 TTF 分子后, 通过计算分轨道态密度 (density of states, DOS) 及最高占据态的分子轨道能级, 可确定无缺陷锗烷吸附 TTF 分子后, 体系费米能级下方的绿色平带为 TTF 分子

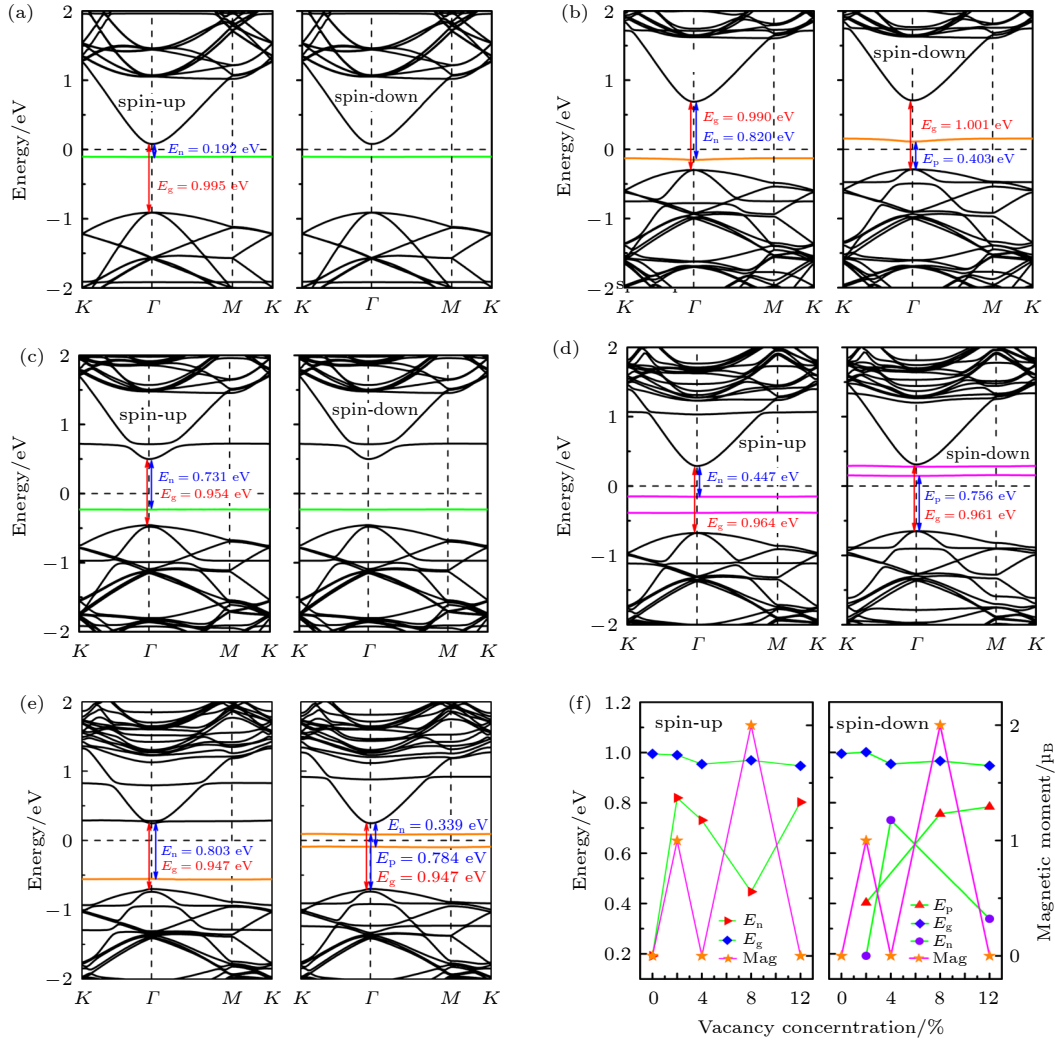


图 4 (a) G/TTF 和 (b)–(e) G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系对应能带结构, 其中绿色和粉色平带分别代表由 TTF 分子贡献和脱氢处的 Ge 原子贡献, 橙色平带代表由 TTF 分子和脱氢处 Ge 原子共同贡献; (f) E_g , E_n , E_p 和体系净磁矩随脱氢浓度的变化
 Fig. 4. Corresponding band structures of (a) G/TTF and (b)–(e) G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) systems, where green and pink flat bands represent contribution of TTF molecule and Ge atoms at dehydrogenation, respectively, orange flat bands represent the joint contribution of TTF molecule and Ge atom at dehydrogenation; (f) E_g , E_n , E_p and magnetic moment as a function of dehydrogenation concentration.

所贡献, 因此 TTF 分子吸附可在无缺陷锗烷的价带顶与导带底之间引入施主态, 形成有效的 n 型载流子浅能级掺杂, 其电子激发所需能量为 0.192 eV, 如图 4(a) 所示. 随着氢空位簇的引入, 体系的磁性与磁矩均产生了相应变化, 其中 G_{D-2H}/TTF 体系 (图 4(c)) 因反铁磁性的磁矩为 0 μ_B, 自旋向上与自旋向下的能带结构完全一致, 价带顶与导带底之间平直的能量色散仅形成了典型的 n 型掺杂效应, 其 E_n 为 0.731 eV. 而 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 4, 6$) 体系却在自旋向上与自旋向下的能带结构中分别表现出类 n 型与 p 型的掺杂特征, 对应的 E_n 和 E_p 分别为 0.820, 0.447, 0.803 eV 和 0.403, 0.756, 0.784 eV, 如图 4(b), (d) 和 (e) 所示. 所有体系中其自旋向上

与自旋向下的带隙、掺杂效应与磁矩变化随体系脱氢浓度的变化如图 4(f) 所示.

仔细观察图 4(b)–(e) 中价带顶与导带底之间平直的能量色散, 图 4(c)–(e) 中导带底与价带顶之间的能量色散均较为平直, 而图 4(b) 中的导带底与价带顶之间的能量色散在 Γ 点处却有着少许的弯曲. 为进一步研究这些平直能量色散的来源, 分别计算了体系各自对应的最高占据态分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 与最低非占据态分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 如图 5 所示.

很明显, 图 5(a) 表明图 4(a) 中费米能级下方的平带确实源于 TTF 分子的贡献; 而图 4(b) 中

Γ 点处有少许弯曲的 2 条平直的能量色散却来自于 TTF 分子与下方点缺陷处 Ge 原子的共同贡献, 其电荷不仅局域在 TTF 分子上, 还部分局域在分子下方点缺陷处的 Ge 原子上, 如图 5(b) 所示. 这表明 TTF 分子与点缺陷处的 Ge 原子存在较强的杂化作用, 这可通过补充材料图 S3 (online) 对应的 PDOS 得以证明. 对于 G_{D-2H}/TTF 体系而言, 电荷仅仅局域在 TTF 分子上, 这表明图 4(c) 中的平直能量色散来源于 TTF 分子. 与此不同, G_{D-4H}/TTF 体系的电荷则局域在三角形空位缺陷区域对应的 Ge 原子上, 并表现出了较高的非对称性, 这说明图 4(d) 中平直的能量色散来自于氢空位簇中

的 Ge 原子贡献, 为典型的缺陷态. 而 G_{D-6H}/TTF 体系则与 G_{D-1H}/TTF 体系相类似, 表现为 TTF 分子与缺陷态的共同贡献.

为更清楚地观察 TTF 分子和衬底间的电荷转移情况, 计算了 G/TTF 和 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系的差分电荷密度, 如图 6 所示. 显然, 在非共价吸附的情况下, TTF 分子仍表现出典型的电子给体特征, 而锗烷或具有不同氢空位簇构型的锗烷均表现出得电子的特性. 但值得注意的是, 与无缺陷时的锗烷吸附 TTF 分子形成的电荷转移量相比, 具有氢空位簇的锗烷吸附 TTF 分子后其电荷转移量获得了数量级的增长, 尤其是在点空位簇

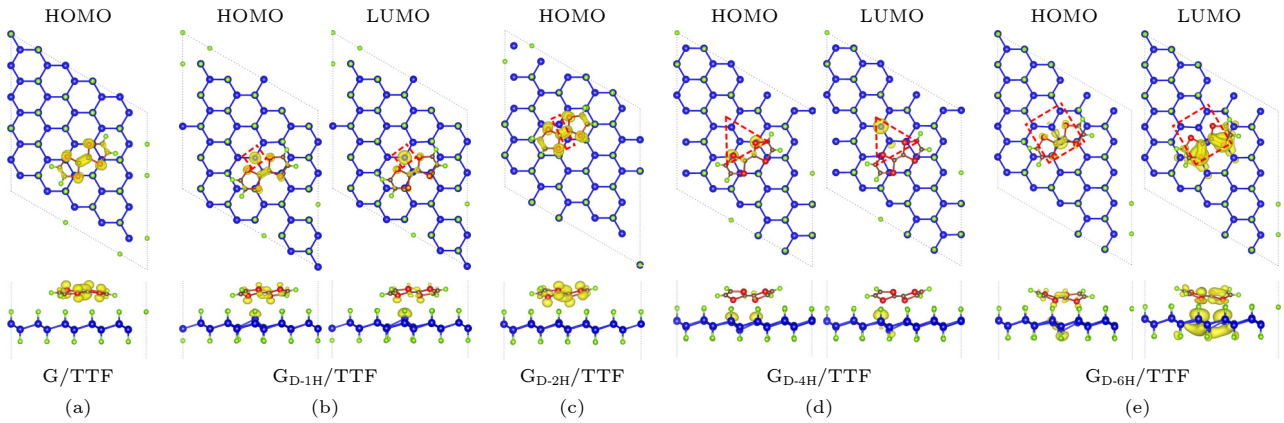


图 5 (a) G/TTF 和 (b)—(e) G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系的 HOMO 和 LUMO, 其中等值面设为 $0.004 e/\text{\AA}^3$

Fig. 5. HOMO and LUMO in the (a) G/TTF and (b)—(e) G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) systems. Isosurface level is set to $0.004 e/\text{\AA}^3$.

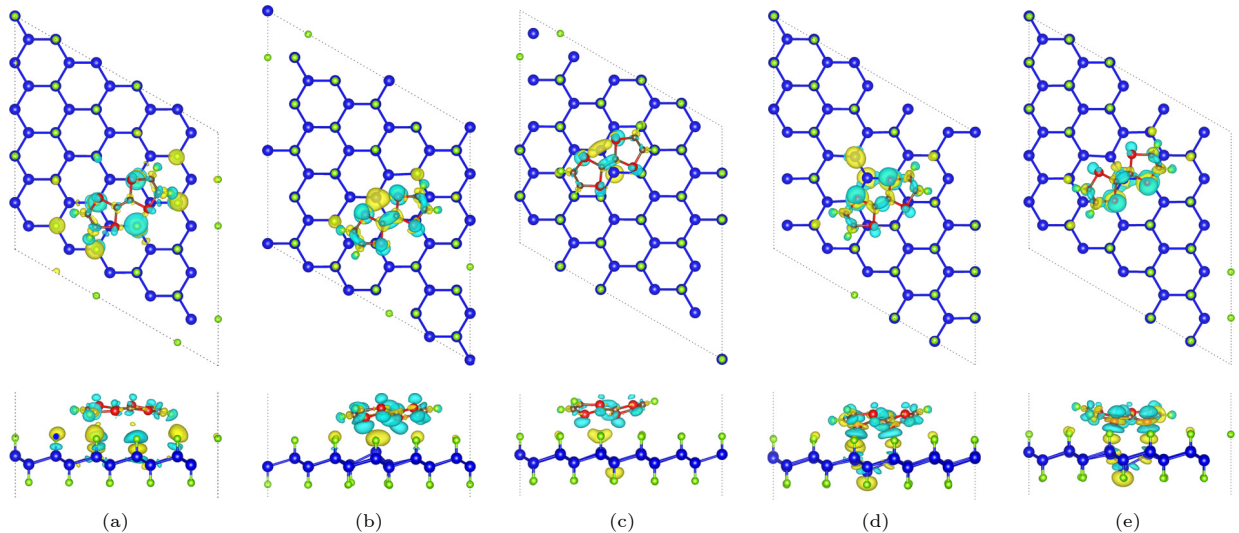


图 6 (a)—(e) G/TTF 和 G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) 体系的差分电荷密度俯视图和侧视图, 其中青色和黄色分别代表失电荷和得电荷; 等值面设为 $0.0002 e/\text{\AA}^3$ (a) 和 $0.001 e/\text{\AA}^3$ (b)—(e)

Fig. 6. (a)—(e) Top and side views of differential charge density for G/TTF and G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 4, 6$) systems. Cyan and yellow color represents deficiency and accumulation of electron, respectively. Isosurface is set to $0.0002 e/\text{\AA}^3$ and $0.001 e/\text{\AA}^3$ in panel (a) and (b)—(e), respectively.

的情况下, 其电荷转移量达到了 $0.392e$, 对应的载流子掺杂浓度可从无缺陷时的 $\sim 0.80 \times 10^{12} e/\text{cm}^2$ 增长至 $\sim 1.09 \times 10^{13} e/\text{cm}^2$, 可与实验上 MoS_2 中 BV 分子掺杂的水平保持一致 [38].

3.3 输运特性

与无缺陷的锗烷相比, 4 种氢空位簇锗烷吸附 TTF 分子后可获得数量级增长的电荷转移, 因此必将影响其基本的输运特性. 由于只有 G/TTF 和 G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2, 6$) 体系才具有真正意义上的分子掺杂效应, 且 G_{D-6H} /TTF 与 G_{D-2H} /TTF 体系的电荷转移量几乎相等且磁性特征一致, 因此仅需要比较锗烷、G/TTF 和 G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2$) 体系的量子输运特性, 同时考虑到锗烷上 Armchair 和 Zigzag 的 2 种输运方向, 在 Device Studio 软件平台上搭建了相应的器件模型如图 7 所示, 并以吸附 TTF 分子的本征锗烷器件为例进行说明. 为降低电极的界面效应, 模型中的电极和中心散射区之间都添加了足够大的缓冲层. 首先计算了基于 Armchair 和 Zigzag 构型的本征锗烷的电子输

运透射谱, 如图 8 所示. 可以看到锗烷的电子输运特性在 Armchair 和 Zigzag 方向上表现出了明显的各向同性. 此外, 2 种类型的纳米器件在费米能级附近都有一段约 1 eV 的透射间隙 (透射系数为零), 这和 PBE 下计算得到的 0.985 eV 的锗烷带隙相符. 不仅如此, 还注意到 2 种构型器件的费米能级附近的态密度和电子透射谱的变化趋势也基本吻合, 这是因为电子输运的性质从本质上决定了体系费米能级附近的能带结构和电子态密度的情况 [35].

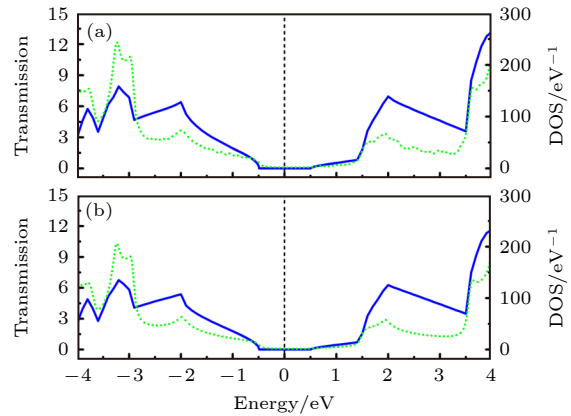


图 8 Armchair (a) 和 Zigzag (b) 类型的锗烷纳米器件模型的电子透射谱和态密度图, 其中蓝色实线表示透射谱曲线, 绿色虚线表示态密度

Fig. 8. Electron transmission spectra and DOS along Armchair (a) and Zigzag (b) directions in germanane-based nanodevice model. Blue implementation represents the transmission spectral curve, and the green dashed line represents the DOS.

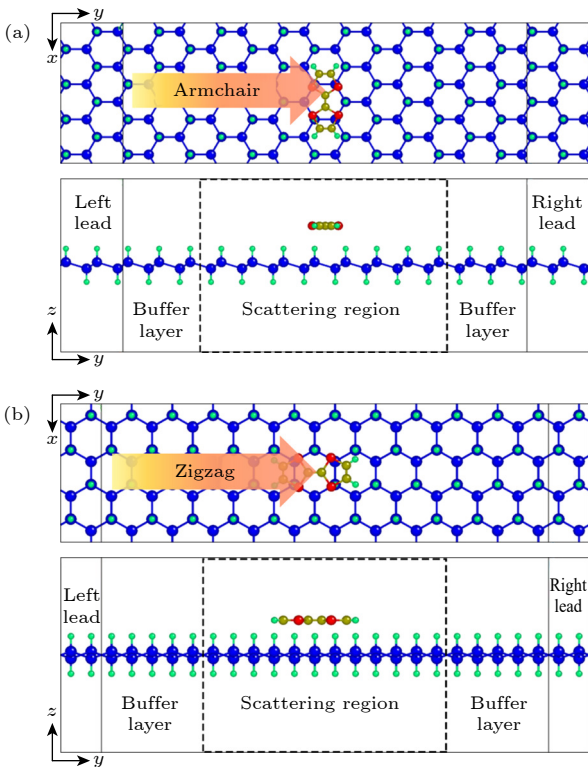


图 7 基于 Armchair (a) 和 Zigzag (b) 构型的锗烷基纳米器件模型

Fig. 7. Germanane-based nanodevice model with Armchair (a) and Zigzag (b) type configurations.

然后计算了本征锗烷、G/TTF 和 G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2$) 体系的电流-电压 ($I-V$) 特性曲线. 由于施加正向和反向偏压无明显区别, 因此只给出了本征锗烷、G/TTF 和 G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2$) 体系在 0—1.4 V 偏压下的 $I-V$ 特性曲线, 如图 9 所示. 从图 9 可明显看出, 电流在 0—1.0 V 的偏压范围内都很微弱, 仅当偏压大于 1.0 V 时, 电流开始明显增大, 且与施加的偏压呈现出较好的单调增长关系. 另外, 在 0—1.4 V 偏压下, Armchair 和 Zigzag 构型的 $I-V$ 曲线都几乎重合在一起, 再次说明了锗烷的输运特性与其结构一样, 具有强烈的各向同性. 但在同一偏压下, 吸附 TTF 分子后, 电流明显要大于未吸附时的情况. 这是因为在电子输运过程中, 电子从 TTF 分子转移到了衬底中, 作为电子给体的 TTF 分子在器件中可起到栅极偏压的作

用,故同一偏压下的电流值更大.有趣的是,不同于本文二维锗烷基器件,Zhao和Zeng^[12]通过一维锗烷纳米带设计的 Armchair 边缘和 Zigzag 边缘锗烷纳米带器件的 I - V 曲线却表现出了强烈的各向异性.

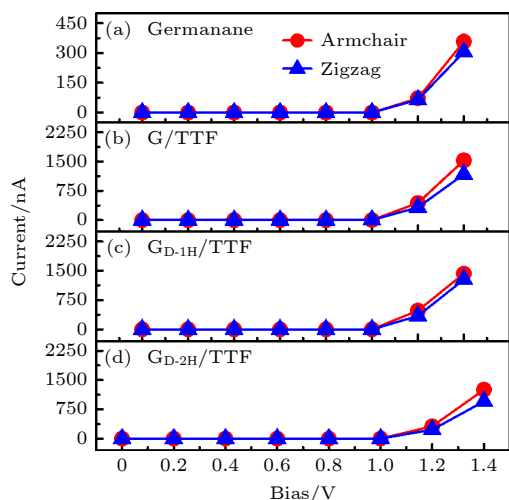


图9 本征锗烷 (a)、G/TTF (b) 和 G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2$) (c), (d) 基器件的 I - V 特性曲线

Fig. 9. I - V characteristic curves for devices based on intrinsic germanane (a), G/TTF (b) and G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 2$) (c), (d).

4 结 论

本文采用第一性原理方法,研究了不同构型和浓度的氢空位簇对锗烷的电子结构及其 TTF 分子掺杂效应的影响,并基于非平衡格林函数计算了对应的锗烷基纳米器件的电子输运特性.研究表明,引入氢空位簇可以有效地调控体系的磁性和能带结构,且磁矩大小符合 Lieb 定理预测分析,并可在具有磁性的 G_{D-xH} ($x = 1, 4, 6$) 体系自旋向下的能带结构中形成由缺陷态引入的类 p 型掺杂效应.吸附 TTF 分子后,不同于 G/TTF 和 G_{D-2H} /TTF 体系中形成的 n 型分子掺杂效应, G_{D-xH} /TTF ($x = 1, 6$) 体系在分子轨道与缺陷态的共同作用下,可在自旋向上与自旋向下的能带结构中分别形成 n 型与 p 型 2 种不同的掺杂效应.而 G_{D-4H} /TTF 体系中的类 n 型或类 p 型掺杂效应仍由氢空位簇的缺陷态引入.进一步的量子输运计算结果表明,Armchair 和 Zigzag 构型的器件输运特性都表现出了明显的各向同性,而吸附 TTF 分子能极大地改善器件的 I - V 特性曲线.

参考文献

- [1] 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
- [2] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [3] 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
- [4] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 491
- [5] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [6] Sahoo N G, Esteves R J, Punetha V D, Pestov D, Arachchige I U, McLeskey J T 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 023507
- [7] Madhushankar B N, Kaverzin A, Giouis T, Potsi G, Gourmris D, Rudolf P, Blake G R, van der Wal C H, van Wees B J 2017 *2D Mater.* **4** 021009
- [8] Hu L, Zhao J, Yang J 2014 *J. Phys. Condens. Matter.* **26** 335302
- [9] Li Y, Chen Z 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 1148
- [10] Ma Y, Dai Y, Lu Y B, Huang B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 1125
- [11] Zhou Y, Liu K, Xiao H, Xiang X, Nie J, Li S, Huang H, Zu X 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 3128
- [12] Zhao J, Zeng H 2016 *RSC Adv.* **6** 28298
- [13] Chandiramouli R 2017 *J. Mol. Liq.* **242** 571
- [14] Kamman V, Ganesan V, Vijayakumar V 2022 *Comput. Theor. Chem.* **1214** 113799
- [15] Vajda S, Pellin M J, Greeley J P, Marshall C L, Curtiss L A, Ballentine G A, Elam J W, Catillon-Mucherie S, Redfern P C, Mehmood F, Zapol P 2009 *Nat. Mater.* **8** 213
- [16] Zhou S, Zhao J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 21691
- [17] Wang X, Liu G, Liu R F, Luo W W, Wu M S, Sun B Z, Lei X L, Ouyang C Y, Xu B 2018 *Nanotechnology* **29** 465202
- [18] Cui Z, Luo Y, Yu J, Xu Y 2021 *Physica E* **134** 114873
- [19] Yan H, Ma W 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111351
- [20] Qin Z, Gao C, Wong W W H, Riede M K, Wang T, Dong H, Zhen Y, Hu W 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14996
- [21] 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
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [26] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [27] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [28] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [29] Yang W, Cao Y, Han J, Lin X, Wang X, Wei G, Lv C, Bournel A, Zhao W 2021 *Nanoscale* **13** 862
- [30] Ali M, Pi X, Liu Y, Yang D 2017 *AIP Adv.* **7** 045308
- [31] Kuklin A V, Begunovich L V, Gao L, Zhang H, Ågren H 2021 *Phys. Rev. B* **104** 134109
- [32] Huang B Q, Zhou T G, Wu D X, Zhang Z F, Li B K 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 246301 (in Chinese) [黄炳铨, 周铁戈, 吴道雄, 张召富, 李百奎 2019 物理学报 **68** 246301]
- [33] Hongzhiwei Technology 2021 *Device Studio* (Version 2021B) (Shanghai)

- [34] Wu H, Li F 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 096801 (in Chinese) [武红, 李峰 2016 物理学报 **65** 096801]
 [35] Liu L, Ji Y, Liu L 2019 *Bull. Mater. Sci.* **42** 157
 [36] Lieb E H 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1201
 [37] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
 [38] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang J S, Javey A 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7853

Electronic structures and molecular doping of germanane regulated by hydrogen vacancy clusters*

Yang Zi-Hao¹⁾ Liu Gang^{1)†} Wu Mu-Sheng¹⁾ Shi Jing¹⁾
 Ouyang Chu-Ying¹⁾ Yang Shen-Bo²⁾ Xu Bo^{1)‡}

1) (*College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

2) (*Hongzhiwei Technology (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200120, China*)

(Received 10 February 2023; revised manuscript received 14 March 2023)

Abstract

Germanane is expected to substitute for existing silicon-based or germanium-based material. Germanane is regarded as an ideal candidate for next-generation semiconductor material due to its suitable band gap, high electron mobility, better environmental stability, small electrical noise and ultrathin geometry. In this work, the effects of different configuration and concentration of hydrogen vacancy cluster on the electronic properties of germanane and its molecular doping are systematically investigated through the first-principles method based on density functional theory and none-equilibrium Green's function. The results show that the hydrogen vacancy clusters with different configurations can induce magnetism with different characteristics in Germanane_{Dhydrogenated-xH} (G_{D-xH}) system, and the magnetic moments are consistent with the predictions of Lieb's theorem. Moreover, the p-type-liked doping effects caused by defective state under G_{D-xH} ($x = 1, 4, 6$) systems can be realized in their spin-down band structures. The corresponding energy values for exciting electron would gradually decrease with the increase of the concentration of hydrogen vacancy clusters under different configurations. After adsorbing tetrathiafulvalene (TTF) molecules, G/TTF and G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 2, 6$) systems exhibit molecular doping characteristics induced by the TTF molecules. More importantly, for G_{D-xH}/TTF ($x = 1, 6$) system, the different molecular doping types can be introduced in spin-up and spin-down band structures due to the hybridization composed of molecular orbitals and defective states under spin polarization. Further calculations of their transport properties indicate that germanane-based device with Armchair and Zigzag configurations both exhibit intensive isotropy, and the performance of $I-V$ characteristics can be dramatically enhanced owing to the carrier doping by TTF adsorption.

Keywords: germanane, defect, molecular adsorption, electronic properties

PACS: 71.15.Mb, 61.72.J-, 74.20.Pq, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20230170

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20224ACB201010, 20212BAB201017), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12064014, 12064015, 51962010, 12174162, 12164019), and the Program of HZWTECH (HZWTECH-PROP).

† Corresponding author. E-mail: 721lg@jxnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

氢空位簇调控锗烷的电子结构和分子掺杂

杨子豪 刘刚 吴木生 石晶 欧阳楚英 杨慎博 徐波

Electronic structures and molecular doping of germanane regulated by hydrogen vacancy clusters

Yang Zi-Hao Liu Gang Wu Mu-Sheng Shi Jing Ouyang Chu-Ying Yang Shen-Bo Xu Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 127101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230170

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230170>

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

氧气分子吸附对单蒽分子器件自旋输运性质调控

Effects of oxygen adsorption on spin transport properties of single anthracene molecular devices

物理学报. 2020, 69(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201028>

单层硅烯表面的CoPc分子吸附研究

Adsorption of CoPc molecules on silicene surface

物理学报. 2022, 71(4): 040501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211607>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构

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

物理学报. 2021, 70(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

二维Janus原子晶体的电子性质

Electronic properties of two-dimensional Janus atomic crystal

物理学报. 2021, 70(2): 026801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201406>