

边修饰 GeS₂ 纳米带的电子特性及调控效应*

李景辉 曹胜果[†] 韩佳凝 李占海 张振华[‡]

(长沙理工大学, 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114)

(2023 年 10 月 18 日收到; 2023 年 11 月 21 日收到修改稿)

GeS₂ 单层已成功制备, 为了进一步扩展其应用范围以及发现新的物理特性, 我们构建扶手椅型 GeS₂ 纳米带 (AGeS₂NR) 模型, 并采用不同浓度的 H 或 O 原子进行边缘修饰, 且对其结构稳定性、电子特性、载流子迁移率以及物理场调控效应进行深入研究. 研究表明边修饰纳米带具有良好的能量与热稳定性. 裸边纳米带是无磁半导体, 而边修饰能改变 AGeS₂NR 的带隙, 使其成为宽带隙或窄带隙半导体, 或金属, 这与边缘态消除或部分消除或产生杂化能带有关, 所以边缘修饰调控扩展了纳米带在电子器件及光学器件领域的应用范围. 此外, 计算发现载流子迁移率对边缘修饰十分敏感, 可以调节纳米带载流子迁移率 (电子、空穴) 的差异达到 1 个数量级, 同时产生载流子极化达到 1 个数量级. 研究还表明半导体性纳米带在较大的应变范围内具有保持电子相不变的鲁棒性, 对于保持相关器件电子运输的稳定性是有益的. 绝大部分半导体性纳米带在较高的外电场作用下, 都具有保持半导体特性不变的稳定性, 但带隙随电场增大而明显变小. 总之, 本研究为理解 GeS₂ 纳米带特性并研发相关器件提供了理论分析及参考.

关键词: GeS₂ 纳米带, 边缘修饰, 电子特性, 物理场调控, 载流子迁移率

PACS: 61.46.-w, 31.15.ae, 73.63.-b, 85.85.+j

DOI: 10.7498/aps.73.20231670

1 引言

2004 年 Novoselov 等^[1]采用机械剥离的方法成功制备出单层石墨烯, 证明了二维 (2D) 层状结构在常温常压下能够稳定独立存在. 同时, 这一进展引起了人们对于 2D 材料的广泛研究^[2-10]. 目前已有大量的 2D 材料被发现和制备, 其电子相覆盖金属、半导体及绝缘体, 例如硅烯^[2]、磷烯^[3,4]、BN 单层^[5]等. 然而, 这些 2D 材料也存在某些不足, 例如, 石墨烯及硅烯是零带隙材料, 导致在场效应管方面的应用受到限制; 单层 MoS₂ 虽具有 1.8 eV 的直接带隙, 但其载流子迁移率仅为 122.6 cm²/(V·s), 也限制了其在场效应晶体管中的应用; 黑磷具有依赖层数可调的直接带隙和 10³ cm²/(V·s) 的

高空穴迁移率, 但其自身稳定性差, 在空气中极易氧化; BN 单层的能带过宽, 一般不能直接用于场效应晶体管中. 这些不足促使我们寻找其他性能更佳单层材料.

1T 相 GeS₂ 是典型的 IV (A) 族二硫化物, 其单层可以通过化学气相沉积法 (CVD) 合成^[11,12], 在结构上与 1T 相 CdI₂ 类似, 其中 Ge 原子与周围配体 S 原子形成八面体配位, 它属于中心对称晶体类, 具有空间群 $P\bar{3}m1$ 和点群 $\bar{3}m$ ^[13,14]. 到目前为止, GeS₂ 纳米片的各种物理性质已经得到了广泛的研究. Gao 等^[15]研究了 Pd 修饰 GeS₂ 单层的吸附行为及电子、光学和气敏特性. Ruan 等^[16]研究发现拉伸应变可提高单层 GeS₂ 的热电性能. Mao 和 Zhang^[17]研究了双层 GeS₂ 在外加电场和应变下对其结构、电子和光学性质的影响. 此外,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61771076) 和湖南省研究生创新项目 (批准号: CX20200820) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: caoshengguo@stu.csust.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: zhzhang@csust.edu.cn

Do 等^[18]用 O 原子取代 GeS₂ 单层中的一个 S 原子层形成了 Janus GeSO, 证实了它的稳定性, 并进一步研究了其电子和光学性质, 为实验合成 GeSO 单层奠定了理论基础. GeS₂ 也有着优异的电子输运性质, 其载流子迁移率为 321.52 cm²/(V·s), 并且在 500 K 下具有 5.71 W/(m·K) 的高晶格热导率^[19].

将 2D 材料裁剪成一维 (1D) 体系能有效调节材料的性能, 这是因为 1D 体系通常引入了量子限域效应及存在边缘态, 譬如: 将石墨烯单层裁剪成锯齿型纳米带 (ZGNRs) 时, 可以使原本无磁的石墨烯具有磁性^[20]; 裁成扶手椅型纳米带 (AGNRs) 时, 能打开石墨烯的带隙^[21]. 通过引入缺陷、掺杂、吸附异质原子、边缘修饰以及施加应变和电场等方法可以进一步调控 1D 体系的性能. 其中, 边缘修饰是常用的化学调控方法之一, 通过边缘修饰可以显著调节低维材料的电子性质. 例如, Jippo 和 Ohfuchi^[22]使用 H, F, Cl 和 OH 来钝化 AGNR, 发现卤族元素和 OH 引入导致其带隙大幅缩小. Chen 等^[23]使用 H 钝化扶手椅型 VSe₂ 纳米带后出现了多种磁相, 并且其带隙在应变下灵活可调, 居里温度也随拉伸应变的增大而逐渐提高. 然而, 目前对 1D GeS₂ 纳米带边缘修饰改性和相关物理调控效应的研究尚未见报道, 相关的物理机制也有待探讨. 我们期待通过对 1D GeS₂ 纳米带边缘进行功能化能产生更优异和灵活可调的电子特性, 以拓宽 GeS₂ 材料的应用范围, 为器件设计提供更多的选择.

本文将 T-GeS₂ 裁成扶手椅型纳米带, 对其边缘进行不同方式的 H, O 原子端接, 并对其几何稳定性、电子结构、载流子迁移率及物理场调控进行了系统研究. 计算结果表明, 这些纳米带是高度稳定的, 且具有丰富的电子性质. 同时发现载流子迁移率对边缘修饰十分敏感, 可以调节纳米带载流子迁移率 (电子、空穴) 的差异达到 1 个数量级, 同时产生载流子极化达到 1 个数量级. 应变及外电场效应研究发现, 半导体性纳米带在较大的应变范围内具有保持电子相不变的鲁棒性, 对于保持相关器件电子输运的稳定性是有益的.

2 计算方法

模型的几何优化、结构稳定性的评估、电子和

输运特性的计算都采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法. 所有这些计算均在 ATK (Atomistix ToolKit) 软件包^[24]中实现, 它已被广泛应用于研究纳米结构^[25-30]计算中, 选择广义梯度近似的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 函数^[31]作为交换关联势. 用 Troullier-Martin 模守恒赝势^[32]描述原子核和价电子的相互作用. 用原子轨道的线性组合展开价电子的波函数, 其基函数组选用 DZP (double ζ + polarization)^[33]. 简约布里渊区的 x , y 和 z 方向的 k 点采样分别为 $1 \times 1 \times 100$, 其中 z 方向为纳米带长度的方向, 且采用周期性边界条件. 为了达到计算效率与精度平衡, 能量截断半径设定为 150 Ry, 用以控制实空间积分网格区间的尺寸以及泊松方程的求解. 在研究的模型中, 为了消除模型与其“像”之间的相互作用, 在 x 和 y 方向设置了一个超过 2 nm 的真空层. 结构优化标准为使作用在每个原子上的力小于 0.01 eV/Å, 晶格内应力小于 0.01 GPa. 所有的材料性质的计算都在几何结构优化之后进行. 能量收敛标准为 10^{-5} . 为了简单起见, 在所有计算结果中, 系统的费米能级设置为零.

3 计算结果与分析

3.1 几何结构及其稳定性

GeS₂ 原子结构如图 1(a) 左侧所示, 它由 3 个原子层组成, 中心 Ge 原子层夹在两个相同的 S 原子层之间, 其中每个 S 原子直接键合到 Ge 原子上, 并且侧视图类似于两层石墨烯结构交错形成. 我们进行结构优化后的晶格常数及 Ge—S 键长分别为 3.43 Å 和 2.43 Å, 这之前 DFT 研究的 3.44 Å 和 2.43 Å 非常符合^[11]. 我们计算其能带结构和态密度如图 1(a) 右侧所示, 可以看出, 它是间接带隙半导体, 带隙为 0.73 eV, 与以前报道的结果完全一样^[11]. 从电子态密度 (DOS) 可以看出, 导带最低点 (CBM) 是由 Ge-p 轨道和 S-p 轨道共同贡献的, 而价带最高点 (VBM) 仅由 S-p 轨道贡献.

在图 1(a) 中, 切割单层 GeS₂ 可获得各种边型的一维纳米带, 切割方向可用手征矢量 $\mathbf{R} = m\alpha_1 + n\alpha_2$ 来表征, 这里 α_1 和 α_2 为基矢, 对应的手性指数为 (m, n) . 若沿 $(m, 0)$ 方向切割单层可得扶手椅型纳米带 (AGeS₂NR); 若沿 $(0, n)$ 方向切割单层则可得 3 种不同边缘原子排列的锯齿型纳米带

(ZGeS₂NR), 即 Ge-S, S-Ge, S-S 边缘的 ZGeS₂NR; 沿其他 (m, n) 方向切割单层可得各种手性指数的纳米带(手性纳米带). 图 1(b)—(e) 为宽度相近的手性及锯齿型纳米带几何结构及能带结构, 黑色虚线矩形框表示纳米带单胞. 其中图 1(b) 为宽度 11.02 Å 的 $(m, n) = (2, 3)$ 的手性纳米带优化后的

几何结构及能带结构, 可以看出, 经充分弛豫后其原子结构发生明显的边缘重构, 计算的能带结构表明它是间接带隙为 0.77 eV 的半导体. 图 1(c) 为宽度 8.93 Å 的 Ge-S 边缘的 ZGeS₂NR 优化后的几何结构及其能带结构, 它是间接带隙为 1.12 eV 的半导体. 图 1(d) 为宽度 11.41 Å 的 S-Ge 边缘的

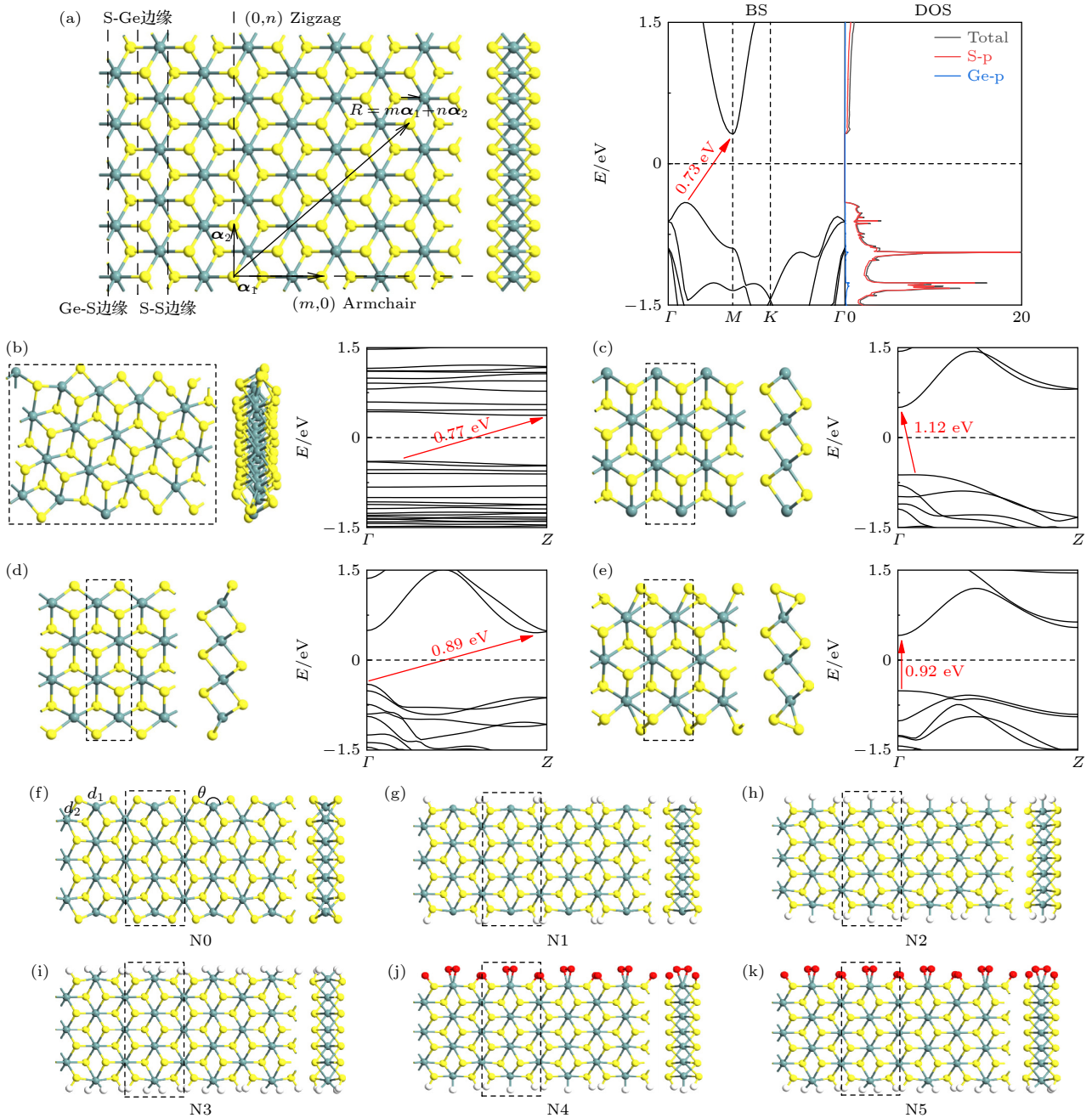


图 1 (a) 2D GeS₂ 原子结构及其能带结构和轨道投影态密度. 优化之后裸边及锯齿型纳米带的几何结构及能带结构 (b) 手性纳米带; (c) Ge-S 边缘锯齿型纳米带; (d) S-Ge 边缘锯齿型纳米带; (e) S-S 边缘锯齿型纳米带. 优化之后扶手椅型纳米带的几何结构 (f) 裸边 NR (N0); (g) H-S-NR (N1); (h) H-NR-H (N2); (i) H2H-NR-H2H (N3); (j) H-NR-O2O (N4); (k) H2H-NR-O2O (N5)

Fig. 1. (a) 2D GeS₂ atomic structure and its band structure and orbital projection density. Optimized geometries and its band structure: (b) Chiral nanoribbon; (c) Ge-S edge ZGeS₂NR; (d) S-Ge edge ZGeS₂NR; (e) S-S edge ZGeS₂NR. Optimized geometries: (f) Bare-edged NR (N0); (g) H-S-NR (N1); (h) H-NR-H (N2); (i) H2H-NR-H2H (N3); (j) H-NR-O2O (N4); (k) H2H-NR-O2O (N5).

ZGeS₂NR 优化后的几何结构及其能带结构, 是间接带隙为 0.89 eV 的半导体. 图 1(e) 为宽度 9.84 Å 的 S-S 边缘的 ZGeS₂NR 优化后几何结构及其能带结构, 其带边也发生了明显的形变, 它是直接带隙为 0.92 eV 的半导体.

本工作选取宽度 $w = 7$ (10.76 Å) 的 AGeS₂NR 进行深入研究, 如图 1(f) 所示, 这个裸边纳米带称为 N0, d_1 , d_2 分别为纳米带边缘原子键长, θ 为两个边缘 S—Ge 键之间的夹角, 用它们量度纳米带边缘形变情况. 裸边纳米带 N0 优化以后的几何参数列入表 1, 即 $d_1 = 2.44$ Å, $d_2 = 2.20$ Å, $\theta = 146.64^\circ$. 与 2D 情况 ($d_1 = d_2 = 2.43$ Å 及 $\theta = 180^\circ$) 比较, d_2 及 θ 值相差较大.

为了提高纳米带的结构稳定性, 我们考虑用 H 和 O 原子通过不同的方式钝化纳米带. 这是因为氢原子钝化 (氢化) 是实验中常用的方法, 旨在消除纳米带边缘原子的悬挂键, 使纳米带趋于稳定. 而氧原子钝化 (氧化) 是纳米带暴露在空气中时边缘容易发生的情况. 在图 1(g)—(k) 中, 考虑了 5 种可能的钝化情况, 记为 N1—N5, 其中 N1 (H-S-NR) 表示两个边缘上每个 Ge 原子保持裸露但 S 原子用一个 H 原子钝化 (见图 1(g)); N2 (H-NR-H) 表示两个边缘上每个 Ge, S 原子分别用一个 H 原子钝化 (见图 1(h)); N3 (H2H-NR-H2H) 表示两个边缘上每个 S 原子用一个 H 原子钝化、每个 Ge 原子用两个 H 原子钝化 (见图 1(i)); N4 (H-NR-O2O) 表示一个边缘上每个 S, Ge 原子分别用一个 H 原子钝化, 而在另一个边缘上每个 S, Ge 原子分别用一个、两个 O 原子钝化 (见图 1(j)); N5 (H2H-NR-O2O) 表示一个边缘上每个 S (Ge) 原子用一个 (两个) H 原子钝化, 而在另一个边缘上每个 S (Ge) 原子用一个 (两个) O 原子钝化 (见图 1(k)). 图 1(f)—(k) 所示的结构均为优化后的结果. 在实验中, 这些钝化方式的实现取决于所使用

的 H 或 (和)O 原子浓度和实验意图. 这些结构优化后的边缘几何参数也列入表 1, 可以看出, 由于这些纳米带的边缘原子相对于 2D 结构 (图 1(a)) 发生了不同程度的位置移动, 导致了钝化后边缘原子键长和键角的变化, 但边缘原子与钝化原子成键方式越接近 2D 结构, 几何参数偏离越小.

为了评估不同边缘钝化带 N1—N5 相对于裸边带 N0 的能量稳定性, 我们计算边形成能, 其定义为

$$E_f = (E_{N_i} - E_{NR} - n_X E_X) / (2L), \quad (1)$$

其中, E_{N_i} 是 N_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) 结构中一个单胞的能量, E_{NR} 是裸边带 N0 中一个单胞的能量, E_X ($X = H, O$) 是一个孤立的 X 原子的能量, n_X 是一个单胞中 X 原子的数目, L 是纳米带沿着长度方向的一个单胞的长度. 根据上述定义, 如果边形成能为负, 则相应的结构是相对稳定的, 且数值越低 (即绝对值越大), 则结构的能量稳定性越高.

计算结果如表 1 所示, 显然, 纳米带 N1—N5 的 E_f 值都是负的, 即它们表明裸边带 N0 吸附 H 和 O 原子过程都是放热过程, 使边缘钝化的纳米带比裸边纳米带更加稳定. 从表 1 发现 E_f 值从 N1—N5 依次减小, 这是因为 N1—N3 边缘钝化的原子数依次增加, 使边缘悬挂键不断减少, 导致结构更稳定. N4 和 N5 的 E_f 值均低于 N1—N3 的 E_f 值, 这是由于在 N4 和 N5 中都引入了 O 原子作为边缘钝化原子, 其与纳米带有更强的共价键合能力, 导致形成能进一步降低. 在 N4 和 N5 中, 他们的边缘都钝化了 H, O 原子, 然而 N5 的 E_f 值低于 N4 的 E_f 值, 这是由于 N5 的边缘钝化原子浓度高于 N4 的边缘钝化原子浓度, 使得 N5 比 N4 更稳定.

为了评估不同纳米带的热稳定性, 对几何优化后的 N0—N5 进行 Forcite 淬火分子动力学模拟^[34]. 考虑 4 个淬火循环过程, 每个淬火循环初始温度和

表 1 纳米带 N_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) 的边形成能 E_f (单位: eV/Å) 和带边缘的几何参数, 即 S—Ge 键长 d_1 和 d_2 (单位: Å) 以及两个边缘 S—Ge 键之间的夹角 θ (单位: $^\circ$)

Table 1. Edge formation energy E_f (in eV/Å) and geometrical parameters of the ribbon edges for the nanoribbon N_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$), i.e., S—Ge bond lengths d_1 and d_2 (in Å) and bond angle θ (in $^\circ$) between the two edge S—Ge bonds.

Structure	N0	N1	N2	N3	N4	N5
d_1 / Å	2.44	2.42	2.51	2.49	2.49	2.52
d_2 / Å	2.20	2.69	2.53	2.50	2.43	2.40
θ / $^\circ$	146.64	170.49	175.89	166.77	176.11	179.07
E_f / (eV·Å ⁻¹)	0	-1.293	-1.735	-2.323	-2.704	-2.996

中点最高温度分别设置为 300 K 和 500 K, 即升温到 500 K 后再淬火到室温, 温度间隔取 10 K, 总模拟时间为 8 ps. 图 2(a)–(f) 呈现了纳米带 N0–N5 淬火后的几何结构, 可以看出, 与优化结构 (见图 1(f)–(k)) 相比, 淬火处理后的纳米带没有发生显著的结构变形或局部重组, 这表明所研究的纳米带, 无论裸边带还是边缘钝化带, 都具有较高的热稳定性.

3.2 纳米带电子结构

为了直观地呈现边修饰纳米带的电子分布情况, 计算了纳米带的电荷密度差 $\Delta\rho$, 定义为

$$\Delta\rho(x, y, z) = \rho_{Ni}(x, y, z) - \rho_{NR}(x, y, z), \quad (2)$$

其中, ρ_{Ni} 为边修饰纳米带 N_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) 的电荷密度, ρ_{NR} 为裸边纳米带 N0 的电荷密度, 计算结果如图 2(g)–(k) 所示, 其中洋红色表示得到电子, 青色表示失去电子. 可以看出, 在纳米带边缘处, O 原子和边缘 S (Ge) 原子之间的电子云明显偏向氧以形成极性共价 (离子) 键. 这是因为

O 原子的电负性 (3.44) 高于 S 及 Ge 原子的电负性 (S 原子为 2.58, Ge 原子为 2.01), 导致电荷从边缘 S 及 Ge 原子转移到 O 原子. H 原子的电负性为 2.2, 比 Ge 原子的电负性高, 所以电荷从边缘 Ge 原子转移到 H 原子. 有趣的是, H 原子的电负性比 S 原子小, 但 H 原子端接到裸边纳米带的 S 原子上时, 反而得到电子, 如何解释这一现象呢? 这是因为在 GeS_2 材料中, S 原子已经获得了从 Ge 原子转移来的电子, 从而降低了它的电负性 (注意: S 原子电负性为 2.58, 是指它为孤立状态时的情况), 甚至低于 H 的电负性, 所以导致 H 原子得到电子. 如此电荷转移改变了纳米带的静电势分布和电子间的相互作用, 势必将影响其能带结构.

为了解各纳米带的电子相, 计算能带结构 (BS), 同时也计算了投影态密度 (PDOS) 和部分电荷密度, 如图 3(a)–(f) 所示, 这里的投影态密度是原子投影态密度, 即将总态密度 (TDOS) 投影至 Ge, S 原子以及边缘 Ge, S, H, O 原子上, 从而更直观地呈现它们对整个电子结构的单独贡献. 将穿

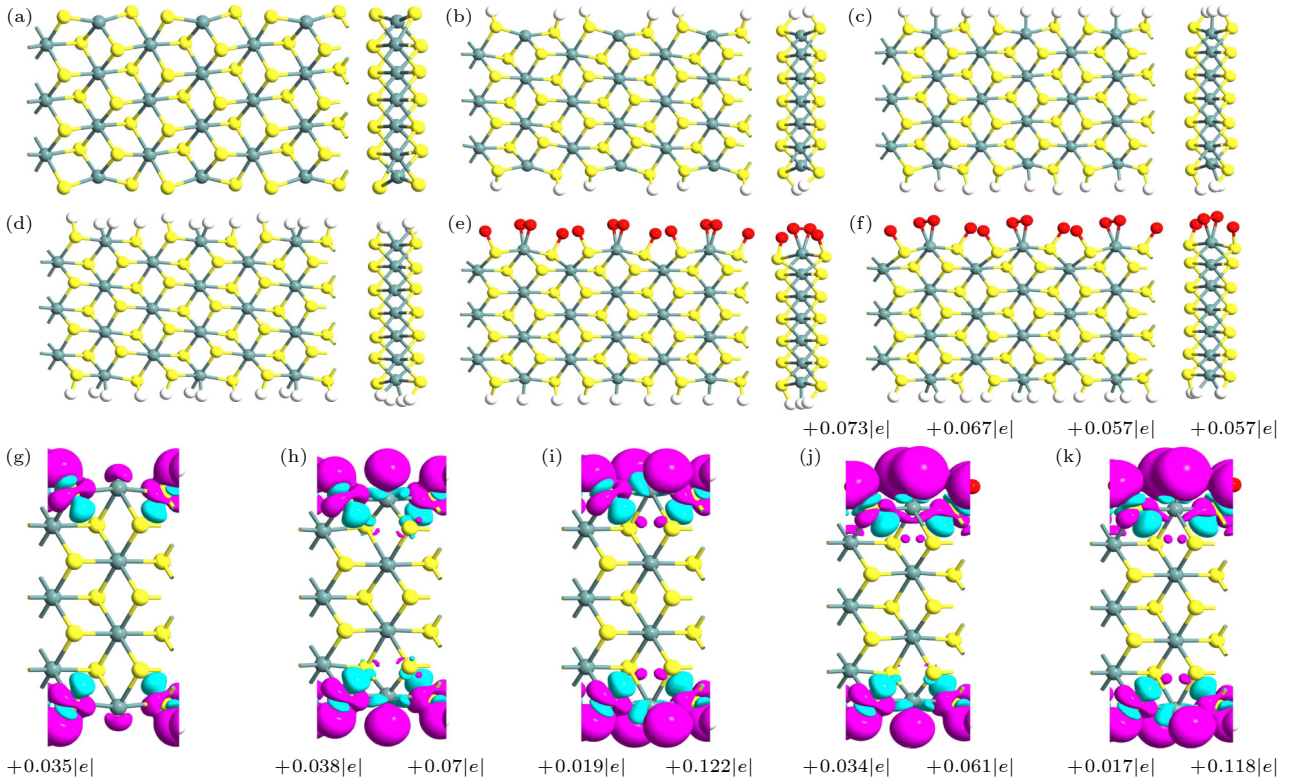


图 2 淬火后纳米带的几何结构 (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3, (e) N4, (f) N5; 纳米带的电荷密度差 (g) N1, (h) N2, (i) N3, (j) N4, (k) N5; 青色表示失去电子, 洋红色表示得到电子, 等值面为 $0.005 e/\text{\AA}^3$, 每个图旁边的数字表示 H 或 O 获得的电子数量

Fig. 2. Geometry of quenched nanoribbons: (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3, (e) N4, (f) N5. Differential charge densities of nanoribbons: (g) N1, (h) N2, (i) N3, (j) N4, (k) N5. Cyan denotes loss of electrons, magenta denotes gain of electrons, and the isosurfaces are $0.005 e/\text{\AA}^3$. Numbers next to each plot denote the number of electrons gained by either H or O.

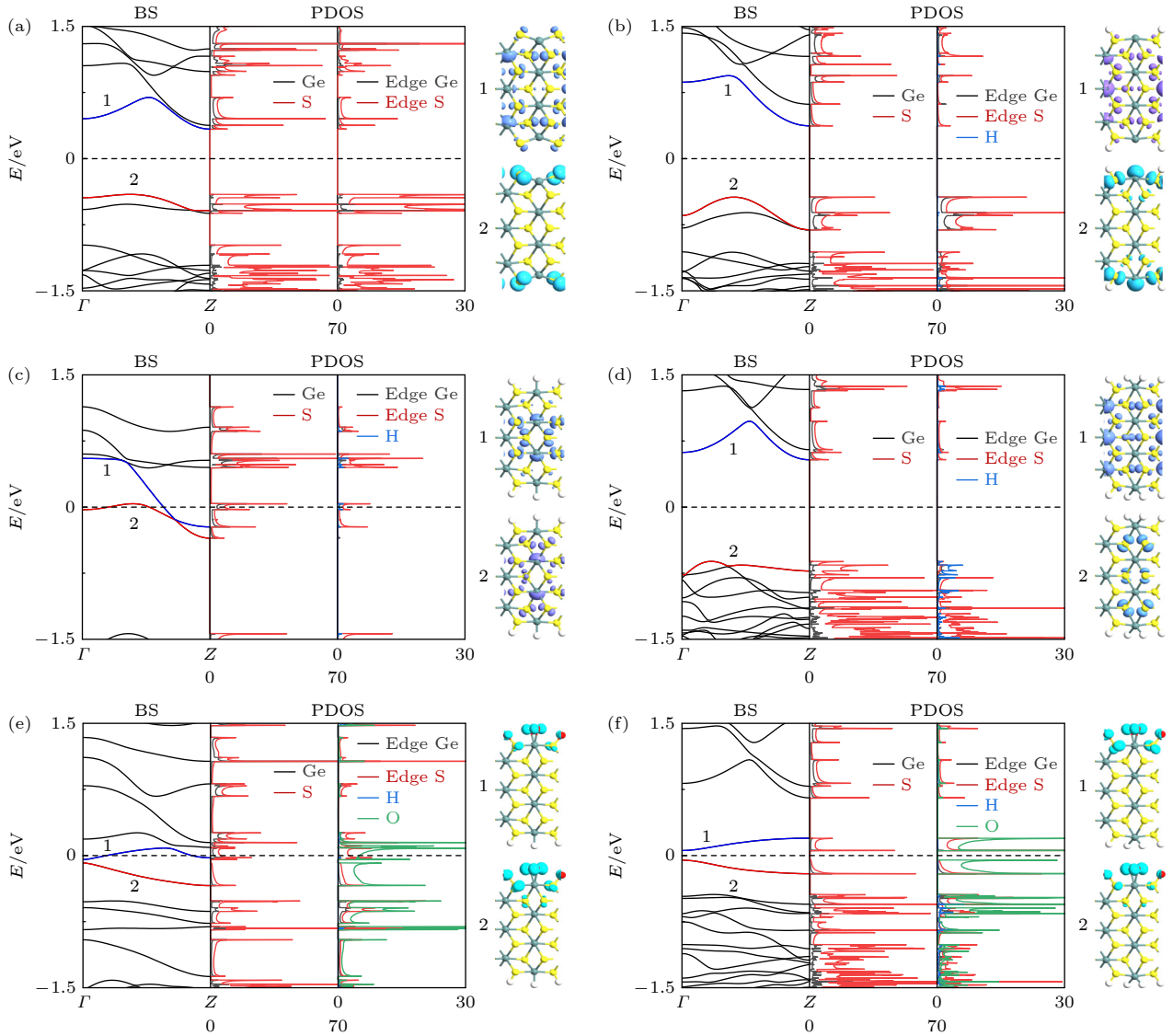


图3 纳米带的能带结构、投影态密度及部分电荷密度 (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3, (e) N4, (f) N5, 等值面为 $0.02|e|\text{\AA}^{-3}$

Fig. 3. The band structure, projected density of states and partial charge density for nanoribbons: (a) N0, (b) N1, (c) N2, (d) N3, (e) N4, (f) N5, where equivalent surface is set to $0.02|e|\text{\AA}^{-3}$.

过或靠近费米能级的两个能带标记为 1, 2, 这些子带在电子输运性质中起着重要的作用, 同时计算其部分电荷密度, 并将其 3D 图列于能带结构 (BS) 及投影态密度 (PDOS) 右侧 (见图 3). 从图 3(a) 可以看出, 对于裸边纳米带 N0, 它是间接带隙为 0.74 eV 的半导体, 其最低导带 (LCB) 主要由内部及边缘 S 原子、其次是内部 Ge 原子所贡献, 而边缘 Ge 原子几乎没贡献, 最高价带 (HVB) 主要由边缘 S 原子、其次是边缘 Ge 原子所贡献. 纳米带 N1 的能带结构由图 3(b) 给出, 它是间接带隙为 0.81 eV 的半导体, 如前所述, 纳米带 N1 边缘上每个 Ge 原子保持裸露仅 S 原子用一个 H 原子钝化, 因用 H 原子钝化边缘 S 原子后, 其边缘态未完全

消除, 所以最低导带 (LCB) 主要由内部及边缘 S 原子贡献, 但边缘 S 原子贡献减弱, 最高价带 (HVB) 仍然主要由边缘 S 原子、其次是边缘 Ge 原子所贡献. 但由于纳米带边缘结构相对裸边情况发生变化, 所以子带 1 (LCB) 的带头大幅度上移, 子带 2 (HVB) 的带头和带尾下移, 导致其带隙增加. 图 3(c) 给出纳米带 N2 的能带结构, 显然, 不同于裸边纳米带, 纳米带 N2 为金属, 这是因为两个边缘上每个 Ge, S 原子分别用一个 H 原子钝化, 与边缘态 (边缘 S 原子及边缘 Ge 原子所贡献) 有关的 2 个子能带 (即图 3(a) 中子带 2 及其下面的一个子带) 消失, 同时由于钝化原子与纳米带之间电荷转移, 改变了纳米带内部的静电势分布, 且纳米

带边缘结构相对 N1 情况发生变化, 导致导带下移, 且穿过费米能级 (标记为子带 1 和 2), 它们主要由内部及边缘 S 原子所贡献. 图 3(d) 给出的是纳米带 N3 的能带结构, 它是间接带隙为 1.15 eV 的半导体, 在这个模型中, 两个边缘上每个 S 原子用一个 H 原子钝化、每个 Ge 原子用两个 H 原子钝化, 所以边缘态被进一步消除, 与纳米带 N2 情况一样, 费米能级附近的一些子带 (图 3(a) 中子带 2 及其下面的一条子带) 完全消失, 带隙增加. 新的子带 2 (HVB) 主要由内部的 S 原子及 H 原子贡献. 图 3(e), (f) 分别呈现的是纳米带 N4 及 N5 的能带结构, 可以看到, 由于钝化 O 原子的介入, 产生了大量的杂化子带, 有的子带落在原来的带隙 (见图 3(a)) 中, 出现新的子带 1 和子带 2. 对于纳米带 N4, 子带 1 穿过费米能级, 成为金属. 而对于纳米带 N5, 子带 1 和子带 2 位于费米能级的两边, N5 成为带隙很小 (0.11 eV) 的直接带隙半导体. 从它们能带右边的部分电荷密度图, 可以清楚看到 O 原子和边缘 S 原子对子带 1 和子带 2 的形成具有明显贡献.

总之, O, H 边修饰能改变 AGeS_2NR 的带隙, 使它成为宽带隙或窄带隙半导体, 也能使其成为金属, 这个与边缘态消除或部分消除以及产生杂化能带有关. 这种边化学调控扩展了纳米带在电子器件及光学器件领域的应用范围, 例如: N3 是中等尺寸带隙的半导体, 对于研发高性能纳米晶体管具有潜在应用. 而小的直接带隙半导体有利于光吸收, 因此 N5 有利于设计宽频带光吸收及光探测器件.

3.3 载流子迁移率

具有合适带隙及高载流子迁移率的低维材料, 在纳米电子器件中有非常重要的应用. 为了研究不同边修饰对纳米带输运性质的影响, 计算了上述半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 的载流子迁移率. 其计算基于形变势理论^[35], 该理论认为影响载流子迁移率的主要机制是声子与输运电子之间的相互作用^[36]. 对于 1D 半导体, 载流子迁移率的解析表达式^[37-40]为

$$\mu_{1D} = \frac{e\hbar^2 C}{(2\pi k_B T)^{1/2} |m^*|^{3/2} E_1^2}, \quad (3)$$

其中, e 为电子电荷, \hbar 为约化普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度, 研究中采用 $T = 300$ K. m^* 是沿输运方向 (纳米带长度方向) 上载流子的

有效质量, 定义为

$$m^* = \hbar^2 (\partial^2 E(k) / \partial k^2)^{-1}, \quad (4)$$

E_1 是载流子的形变势常数, 定义为

$$E_1 = \partial E_{\text{edge}} / \partial \varepsilon, \quad (5)$$

其中, E_{edge} 是沿着输运方向的价带顶 (VBM) 或导带底 (CBM) 的能量; ε 表示单轴应变, 定义为 $\varepsilon = (L - L_0) / L_0$, 其中 L_0 和 L 分别是未施加应变和施加应变下沿输运方向的晶格常数. C 是单轴应变下的弹性模量, 定义为

$$C = (\partial^2 E_{\text{total}} / \partial \varepsilon^2) / L_0, \quad (6)$$

其中, E_{total} 是纳米带一个单胞的能量. 从迁移率的定义可以看出, 载流子迁移率由有效质量、形变势常数和弹性模量共同决定.

我们计算的半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 的有效质量 m^* 、形变势常数 E_1 、弹性模量 C 以及载流子迁移率 μ 如图 4 所示. 由图 4(a) 可知, 裸边 N0 的电子有效质量最小, 为 $0.418 m_e$ (m_e 为真空电子的质量), 而空穴有效质量最大, 为 $1.421 m_e$. 与裸边 N0 相比, 纳米带 N_i ($i = 1, 3, 5$) 的电子有效质量增大, 而空穴有效质量减小, 这表明边缘钝化使得 CBM (VBM) 附近的能量色散关系的减弱 (增强). 图 4(b) 左边纵坐标对应形变势常数 E_1 , 可以看出, N3 的电子形变势常数和空穴形变势常数比其他纳米带大, 分别为 2.163 和 2.505 eV, 而 N5 有着最小的电子形变势常数和空穴形变势常数, 分别为 0.273 和 0.715 eV. 边缘钝化后, 空穴的形变势常数总是大于电子的形变势常数. 形变势常数小 (大) 意味着载流子受到声子散射后, 不易 (容易) 失去能量, 这对载流子输运是有利 (不利) 的. 图 4(b) 右边纵坐标对应弹性模量 C , 显然, 边修饰纳米带的弹性模量都比裸边纳米带大, 这意味着边缘钝化增强了纳米带抵抗形变的能力. 且随钝化原子浓度增大而增大, 特别是 O 原子引入, 弹性模量明显增大. 原因是钝化原子浓度增大及 O 原子引入增大了边缘结构的稳定性, 这与边形成能的变化趋势是基本一致的 (见表 1). 基于计算的图 4(a), (b) 中的数据, 并利用 (3) 式, 计算出各半导体性纳米带的迁移率, 如图 4(c) 所示, 显然, 裸边纳米带 N0 的电子迁移率为 $565.92 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$, 空穴迁移率为 $108.47 \text{ cm}^2 / (\text{V}\cdot\text{s})$, 所以电子的可迁移性 (mobile) 高于空穴. 同时可

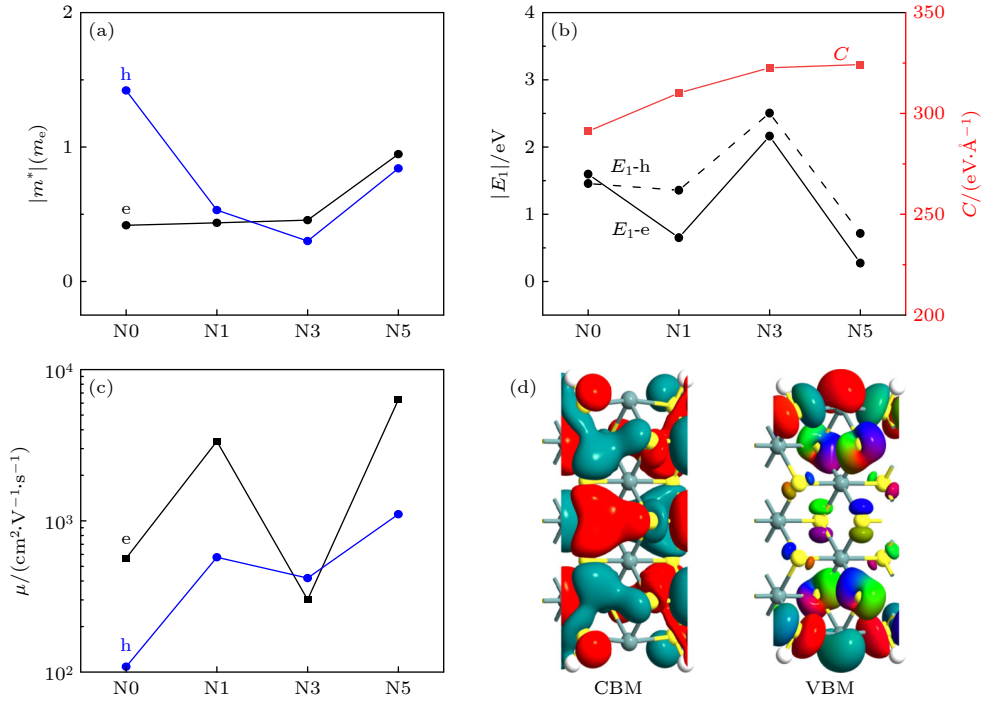


图 4 半导体性纳米带 Ni ($i = 0, 1, 3, 5$) 沿运输方向的电子和空穴的 (a) 有效质量 m^* , (b) 形变势常数 E_1 和拉伸模量 C , (c) 载流子迁移率 μ (其中 h 对应空穴, e 对应电子); (d) N1 纳米带的 CBM 和 VBM 的 Bloch 态, 等值面为 $0.05e/\text{\AA}^3$

Fig. 4. (a) Effective mass m^* , (b) deformation potential constant E_1 and tensile modulus C , (c) carrier mobility μ for electrons and holes in semiconducting nanoribbons Ni ($i = 0, 1, 3, 5$) along the transport direction, where h for holes and e for electrons; (d) Bloch states of CBM and VBM for N1 nanoribbon, and the isosurfaces are $0.05e/\text{\AA}^3$.

可以看出: 边缘钝化可以调节纳米带的载流子迁移率, N5 纳米带具有最大电子迁移率, 其值为 $6324.70 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而 N3 纳米带具有最小电子迁移率, 值为 $300.96 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 最大与最小电子迁移率相差 1 个数量级. 具有最大空穴迁移率的是 N5, 其值为 $1106.17 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 具有最小空穴迁移率的是裸边 N0, 其值为 $108.47 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 最大与最小空穴迁移率也相差 1 个数量级. N1 纳米带的电子和空穴的迁移率表现出明显的载流子极化, 其电子迁移率为 $3356.45 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而空穴迁移率为 $573.89 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 存在 1 个数量级的差异. 载流子极化现象具有各种应用, 例如用于光催化中电子和空穴的分离. 总之, 边缘钝化可以调节纳米带载流子迁移率 (电子、空穴) 的差异达到 1 个数量级, 同时产生载流子极化达到 1 个数量级.

为了从纳米带的电子结构来验证载流子极化现象, 以 N1 纳米带为例, 其电子和空穴迁移率分别为 3356.45 和 $573.89 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 我们计算的 CBM 和 VBM 的波函数 (Bloch 态) 如图 4(d) 所示. 可以看出, CBM 的波函数呈现强的离域性且大多在运输方向上成键, 而 VBM 的波函数呈现较强的局域性且主要在运输垂直方向上成键. 因此, 电子更

容易在纳米带的运输方向上发生运动, 导致电子迁移率比空穴迁移率大.

3.4 物理场调控效应

物理场 (例如应变、电场等) 耦合效应在纳米材料的功能调控和应用扩展中起重要作用 [41,42]. 首先研究半导体性纳米带 Ni ($i = 0, 1, 3, 5$) 沿扶手椅方向的单轴应变效应, 如图 5(a) 所示. 单轴应变定义为 $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$, 其中 L 和 L_0 分别是沿着运输方向有无应变的晶格常数, 负 (正) ε 值表示压缩 (拉伸) 应变, 并设定应变的变化范围为 $-10\% - 10\%$ 之间, 图中 d_1, d_2, d_3 和 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 为纳米带边缘的键长与键角. 图 5(c)–(f) 为半导体性纳米带 Ni 的 CBM 及 VBM 随应变的变化情况, 显然, 施加应变可以调节纳米带的能带结构, 尤其是带隙的大小. 纳米带 N0 (见图 5(c)) 在压缩的情况下, 它的 CBM (VBM) 单调地向下 (上) 移动, 导致带隙减小, 在压缩 $\varepsilon = -7.8\%$ 时它由半导体变为金属; 在拉伸的情况下, 保持半导体性质不变, 其带隙先减小 (拉伸应变为 $0 < \varepsilon < 8\%$), 此后带隙增大. N3 (见图 5(e)) 在压缩的情况下, 其带隙持续减小, 在压缩 $\varepsilon = -9.78\%$ 时它由半导体变为金属;

在拉伸的情况下, 保持半导体性质不变, 其带隙先减小 (拉伸应变为 $0 < \varepsilon < 6\%$), 此后带隙增大. 而对于纳米带 N1 和 N5 (图 5(d), (f)), 在应变过程中, 始终保持半导体性质不变, 但是带隙的变化趋势不同. N1 在压缩的情况下, 其带隙先变化平缓 (压缩应变为 $-6\% < \varepsilon < 0$), 此后带隙减小 (压缩应变为 $-10\% < \varepsilon < -6\%$); 在拉伸的情况下, 其带隙先变化平缓 (拉伸应变为 $0 < \varepsilon < 8\%$), 后带隙增大 (拉伸应变为 $8\% < \varepsilon < 10\%$). N5 在压缩的情况下, 其带隙先减小 (压缩应变为 $-6\% < \varepsilon < 0$),

接着带隙增大 (压缩应变为 $-8\% < \varepsilon < -6\%$), 最后带隙减小 (压缩应变为 $-10\% < \varepsilon < -8\%$); 在拉伸的情况下, 其带隙一直增大 (拉伸应变为 $0 < \varepsilon < 10\%$). 总之, 半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 在较大的应变范围内具有保持电子相不变的鲁棒性, 对于保持相关器件电子运输的稳定性是有益的.

为了检验纳米带由于应变而导致的形变是否仍处在弹性范围内, 所以计算应变能 ΔE , 其定义为

$$\Delta E = E_{\text{strain}} - E_{\text{unstrain}}, \quad (7)$$

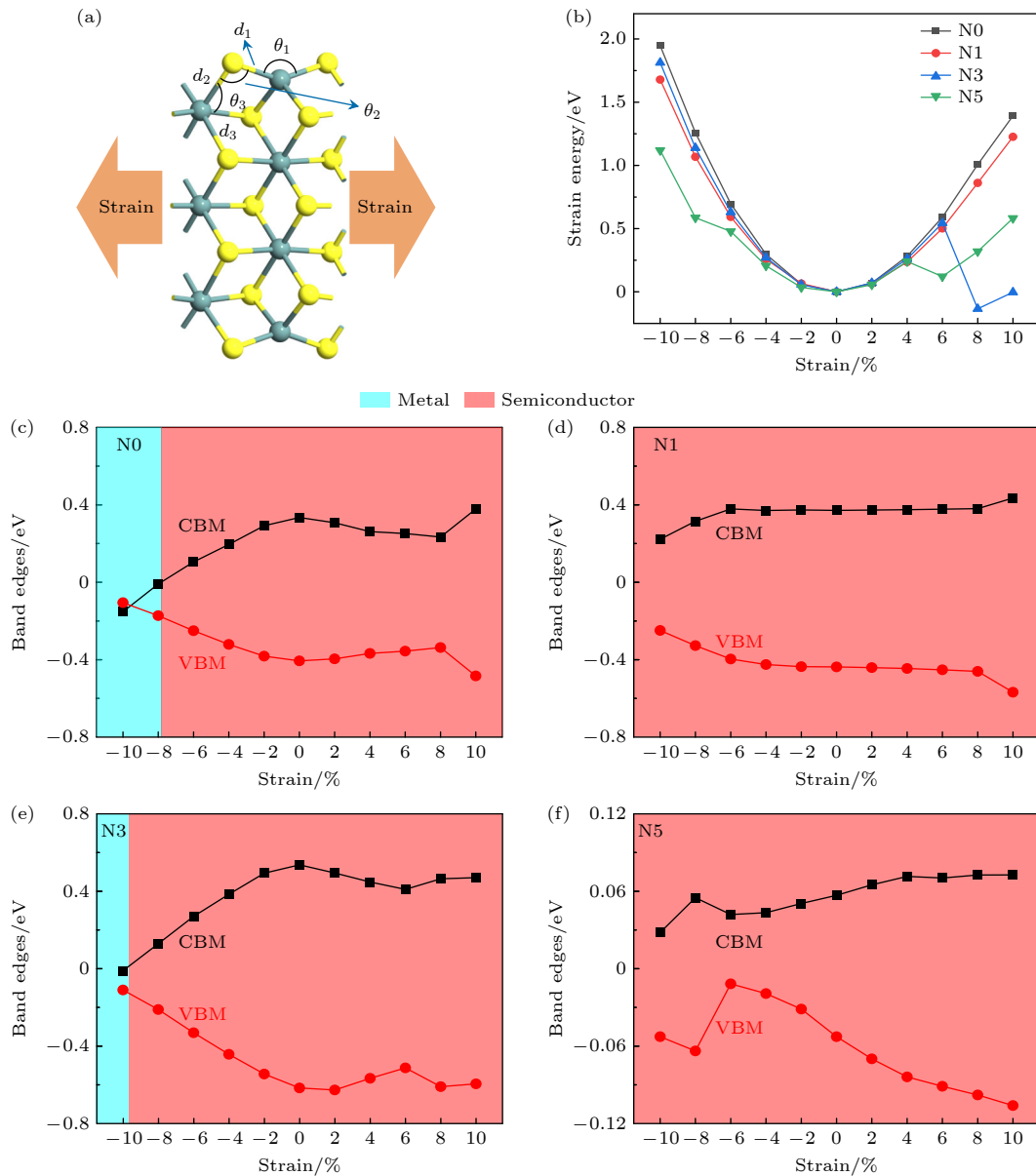


图 5 (a) 施加应变示意图; (b) 半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 的应变能与应变的关系. N_i 的带边 (CBM 和 VBM) 和电子相随应变 ε 的演变 (c) N0; (d) N1; (e) N3; (f) N5

Fig. 5. (a) Schematic diagram of applied strain; (b) strain energy versus strain for semiconducting nanoribbons N_i ($i = 0, 1, 3, 5$). Evolution of band edges (CBM and VBM) and electronic phase versus strain ε : (c) N0; (d) N1; (e) N3; (f) N5.

其中 E_{strain} 及 E_{unstrain} 分别为应变及未应变时单胞的能量. 计算结果如图 5(b) 所示, 对于纳米带 N0 和 N1, 在计算的应变范围内 ($-10\% \leq \varepsilon \leq 10\%$), 应变能曲线严格符合二次抛物线, 说明应变发生在弹性范围内, 未出现不可恢复的塑料形变. 而纳米带 N3 和 N5 的应变能在应变超过一定值后 (N3 在 6% 时, N5 在 4% 时) 发生了大幅度的跳动, 说明应变超出弹性形变范围. 这是因为在拉伸过程中它们的边缘发生了重组, 使结构变化大.

一般来说, 机械应变调控纳米带的电子特性的机制非常复杂. 应变会直接改变纳米带的几何形状, 包括键长和键角的不规则变化, 它改变了原子之间的轨道耦合和杂化, 从而导致电子结构的变化. 以 N0 为例进一步解释单轴应变对纳米带电子结构的影响. 图 6(a) 所示为 N0 的能带结构随应变变化情况. 显然, 在压缩应变下, N0 带隙不断减小, 最终变为金属; 而在拉伸应变下, 它始终为半导体. 图 6(b) 所示为边缘键长与键角随应变的变化, 在

$-10\% \leq \varepsilon \leq 8\%$ 范围内, d_1 , d_3 和 θ_2 随应变单调增大, θ_1 和 θ_3 随应变单调减小, 而 d_2 首先减小, 然后随着应变的增大略微增大. 总之, 在压缩应变下, 纳米带的原子间距减小, 包括边缘及带内, 从而增加了邻近原子间波函数的叠加, 进一步增强了轨道的离域作用, 这有利于电子的公有化运动, 所以随着压缩应变的增大, 其电子相表现为窄带隙半导体, 甚至成为金属. 而在拉伸应变下, 邻近原子间的键长变长, 原子间相互作用变弱, 从而导致拉伸应变下能带响应较弱. 图 6(c) 所示为 5 种典型应变下, 最高价带 (HVB) 在带尾 (Z 点) 的布洛赫态, 可以看出, 施加拉伸应变时, 其波函数主要分布在纳米带边缘, 与本征情况 (局域在纳米带边缘) 相比, 有一定变化, 但变化很小, 这表明施加拉伸应变时纳米带的电子性质变化不大. 然而, 施加压缩应变时, HVB 在带尾 (Z 点) 的波函数较本征情况发生了明显的改变, 波函数为由纳米带边缘和内部共同贡献, 这意味着施加压缩应变时会导致纳

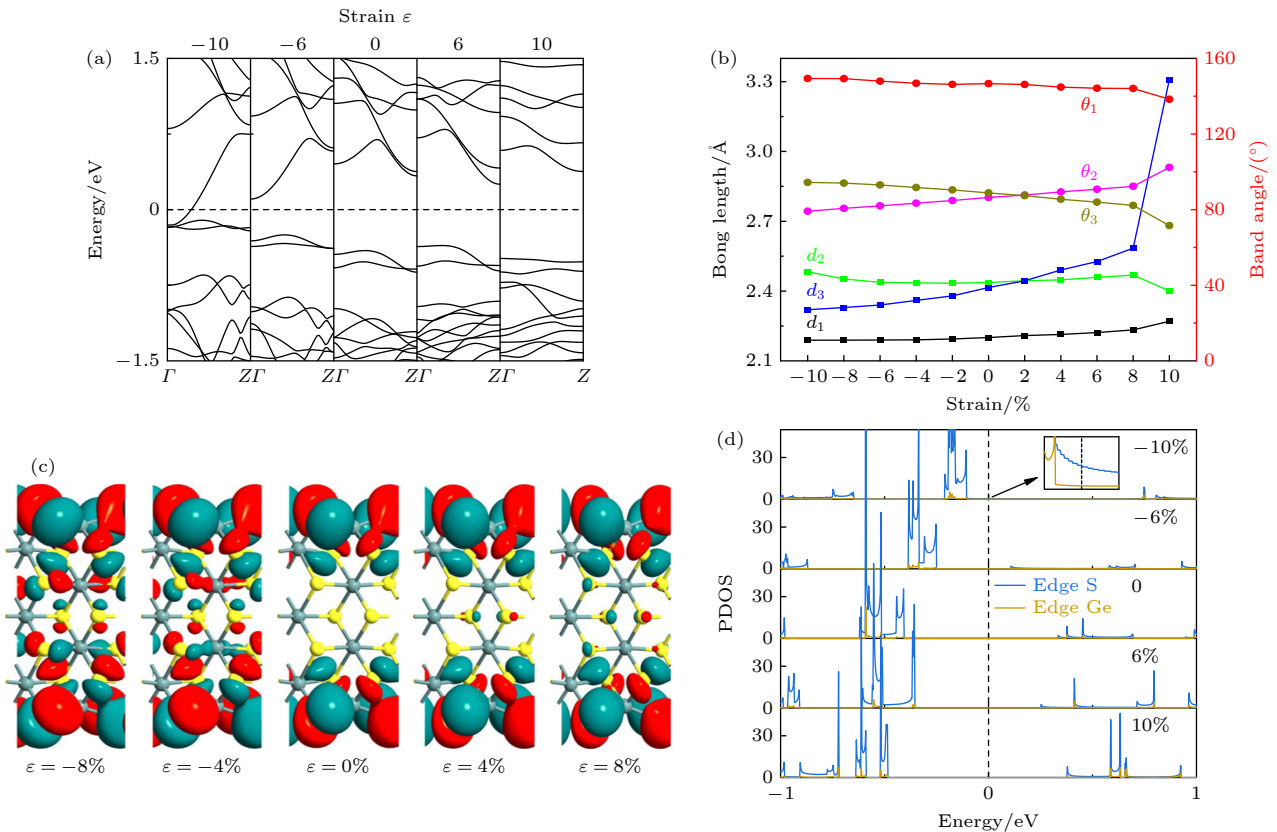


图 6 N0 的应变效应 (a) 能带结构与应变的关系; (b) 键长与键角随应变的变化; (c) 5 种典型应变 HVB 在 Z 点的布洛赫态, 等值面为 $0.04e/\text{\AA}^3$; (d) 5 种典型应变下边缘上 S 原子和 Ge 原子的投影态密度 (PDOS)

Fig. 6. Strain effects for N0: (a) Band structure versus strain; (b) bond length and bond angle versus strain; (c) Bloch states at the Z point for five typical strains of HVB, with an isosurface of $0.04e/\text{\AA}^3$; (d) projected densities of states (PDOS) for S and Ge atoms on the edge at five typical strains.

米带的性质发生较大的变化. 图 6(d) 展示了边缘 S 原子以及 Ge 原子的 PDOS, 可以看出, 它们对能带的贡献随应变明显变化, 特别是对导带的贡献; 在压缩应变 $\varepsilon = -10\%$ 时, 主要是边缘 S 原子、其次是 Ge 原子在费米能级上产生有限的态密度, 导致纳米带 N0 成为金属.

最后研究电场对半导体性纳米带 Ni 的影响. 如图 7(a) 所示, 纳米带置于两个极板之间, 两极板之间的距离设置为 20 Å, 且偏压施加到两个极板上, 产生的电场刚好为垂直纳米带方向的平面内

电场. 当上极板电压为正、下极板为负时, 其电场定义为正方向, 如图中的黑色箭头标出. 为简单起见, 本研究只考虑正向电场效应. 图 7(c)–(f) 所示为电场强度 (E_{ext}) 为 0–0.5 V/Å 范围内, Ni 的 CBM 和 VBM 随外加电场的变化情况. 可以看出, 随着外加电场的增强, 纳米带 N0, N1 及 N3 的 CBM (VBM) 单调地向下 (上) 移动, 这意味着带隙减小, 在这一过程中 N0 和 N3 保持半导体性质不变, 而 N1 在 $E_{\text{ext}} > 0.43$ V/Å 时, 其 CBM 穿过费米能级, 成为金属. 纳米带 N5 的 VBM 首先单

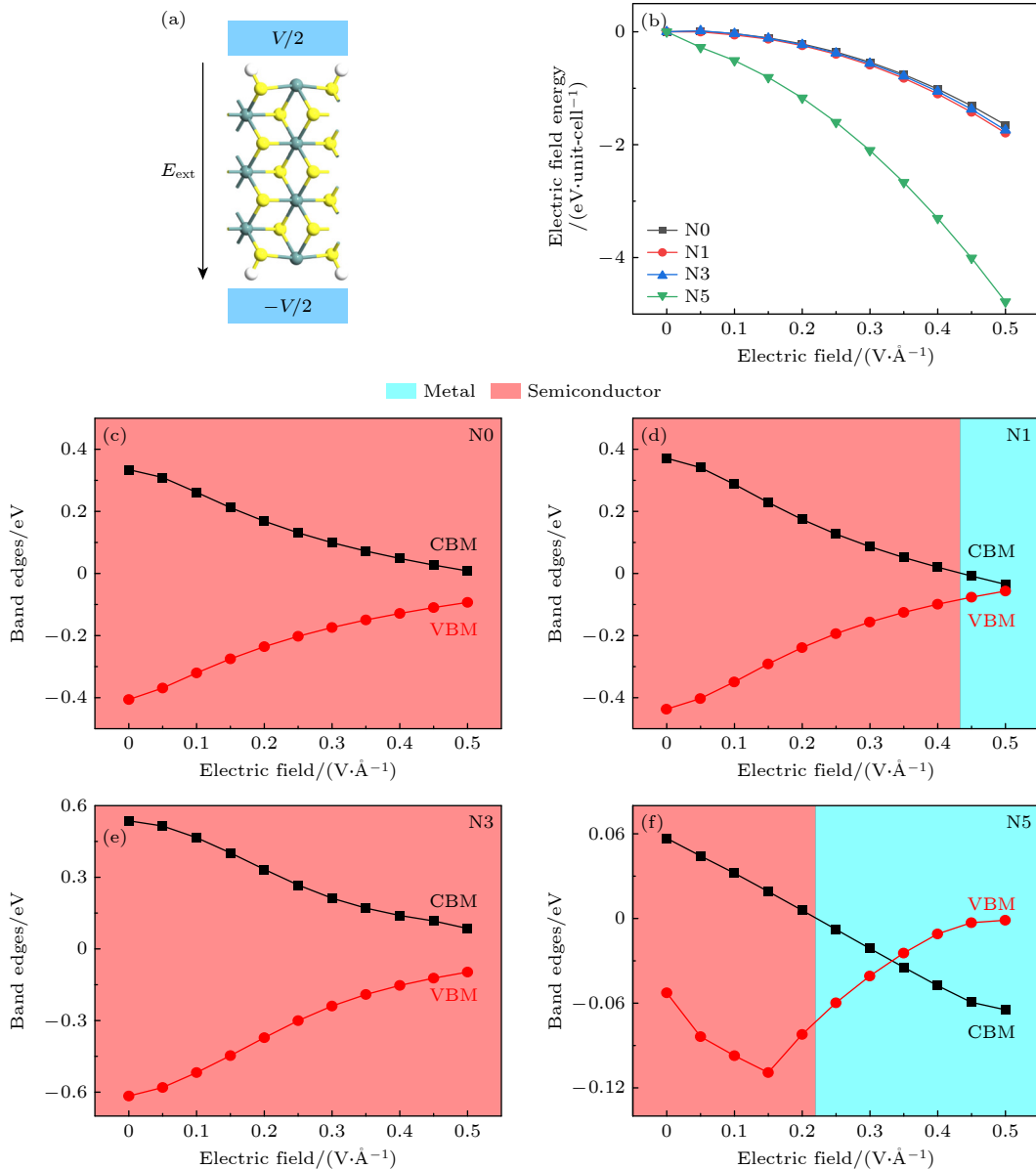


图 7 (a) 施加电场示意图; (b) 半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 的电场能与电场的关系. N_i 的带边 (CBM 和 VBM) 和电子相随电场的演变 (c) N0; (d) N1; (e) N3; (f) N5

Fig. 7. (a) Schematic diagram of applied external electric field; (b) electric field energy versus electric field for the semiconducting nanoribbons N_i ($i = 0, 1, 3, 5$). Evolution of band edges (CBM and VBM) and electronic phases of Ni with electric field: (c) N0; (d) N1; (e) N3; (f) N5.

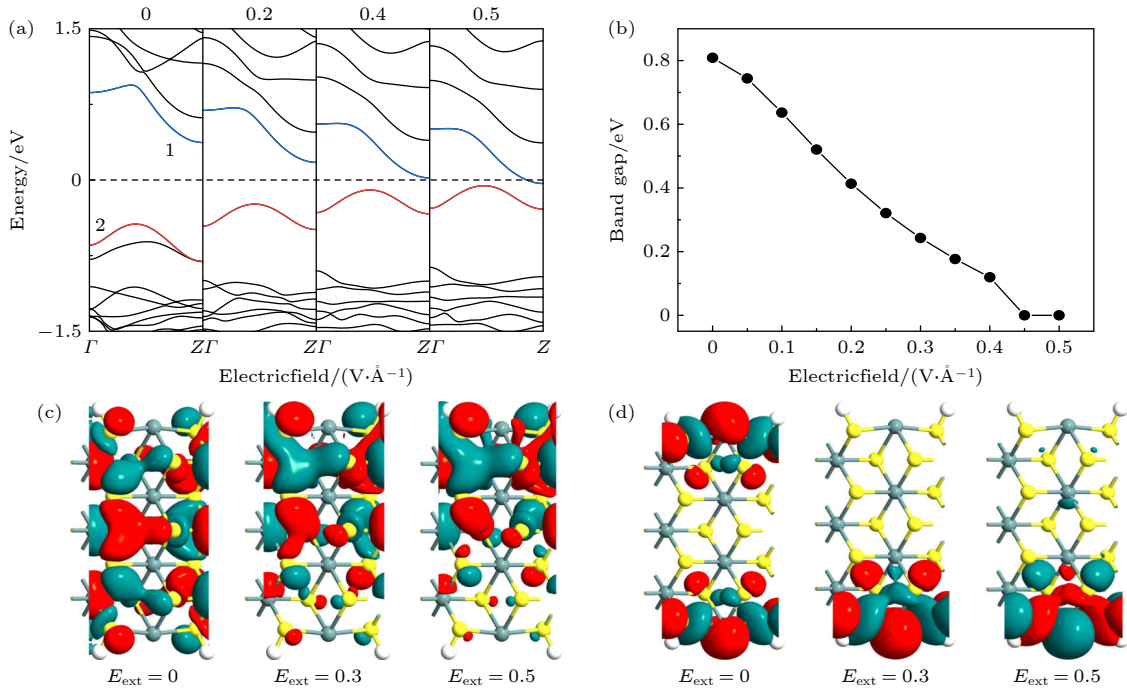


图 8 N1 的电场效应 (a) 能带结构与电场的关系; (b) 带隙随电场的变化; (c) 3 个典型电场值下, 子带 1 在 Z 点的布洛赫态; (d) 3 个典型电场值下, 子带 2 在 Z 点的布洛赫态, 等值面设为 $0.06e/\text{Å}^3$

Fig. 8. Electric field effects for N1: (a) Band structure versus electric field; (b) band gap versus electric field; (c) Bloch state of subband 1 at the Z point for three typical values of the electric field; (d) Bloch state of subband 2 at the Z point for three typical values of the electric field, with an isosurface of $0.06e/\text{Å}^3$.

调向下移动 ($0 < E_{\text{ext}} < 0.15 \text{ V/Å}$), 然后单调向上移动 ($0.15 < E_{\text{ext}} < 0.5 \text{ V/Å}$); CBM 单调向下移动, 当 $E_{\text{ext}} > 0.22 \text{ V/Å}$ 时, 其 CBM 穿过费米能级, 成为金属. 也就是说, 除纳米带 N5 外, 其他半导体性纳米带在较高的电场作用下, 都具有保持半导体特性不变的稳定性, 但带隙能被电场灵活调控, 随电场增大其带隙明显变小.

为了评估 E_{ext} 对纳米带能量稳定性的影响, 我们计算了电场能, 如图 7(b) 所示. 电场能定义为 $\Delta E = E_E - E_0$, 其中 E_E 为施加外部电场时单胞的能量, E_0 为无外部电场时单胞的能量. 显然, 由于外部电场的作用, 该系统的能量发生了明显的变化. 这是因为电场导致纳米带电荷重新分布, 进而使电子静电势能和交换关联能发生变化. 电场能随着外部电场的增强逐渐下降, 即外加电场可以提高纳米带的能量稳定性.

以纳米带 N1 为例, 进一步解释外加电场对纳米带电子结构的影响. 外加电场后 N1 的能带结构如图 8(a) 所示, 可以发现电场能显著调控能带结构. 图 8(b) 为带隙与电场的关系, 显然, 在外加电场的作用下, 纳米带 N1 带隙急剧减小, 当 $E_{\text{ext}} > 0.43 \text{ V/Å}$ 之后, 它就变成了金属. 研究发现在外加

电场作用下, 子带 1 与子带 2 快速地朝费米能级位置移动从而改变带隙. 为了解释这个问题, 计算了在 3 个典型电场强度下子带 1 与子带 2 带尾 (Z 点) 的布洛赫态, 分别如图 8(c), (d) 所示. 显然, 在不存在 E_{ext} 的情况下, 子带 1 在 Z 点处的电荷密度分布在整个带上, 随着 E_{ext} 的增大, 其电荷密度向带上边缘积累. 在施加正向电场时 (如图 7(a) 所示), 导致纳米带上边缘电子的静电势下降, 因此随着 E_{ext} 的增大, 子带 1 的带尾向下移动并部分通过费米能级. 而对于子带 2 在 Z 点的带尾, 在没有电场的情况下, 电荷密度主要分布在纳米带的两个边缘处, 随着 E_{ext} 的增大, 其电荷密度向纳米带下边缘积累, 在施加正向电场时, 下边缘处静电势升高, 从而导致子带 2 向上移动. 这些与图 8(a) 完全一致. 总之, 施加外电场能改变费米能级附近子带的波函数在空间的分布以及纳米带上电子的静电势分布, 导致能带移动, 从而改变带隙大小, 甚至改变纳米带的电子相.

4 结 论

我们构建扶手椅型 GeS_2 纳米带模型, 并为了

提高其结构稳定性及发现新的物理特性, 利用 H 和 O 原子考虑了 5 种可能情况对其边缘进行修饰, 分别记为 N1—N5. 基于密度泛函理论, 研究了其结构稳定性、电子特性、载流子迁移率、应变以及外电场调控效应. 计算的边形成能及 Forcite 淬火的分子动力学模拟表明边修饰纳米带结构是非常稳定性的. 电子结构计算表明裸边纳米带是无磁半导体, 而 O, H 边修饰能改变 AGeS_2NR 的带隙, 使它成为宽带隙或窄带隙半导体, 也能使其成为金属, 这个与边缘态消除或部分消除以及产生杂化能带有关. 这种边化学调控扩展了纳米带在电子器件及光学器件领域的应用范围, 例如: N3 是中等尺寸带隙的半导体, 对于研发高性能纳米晶体管具有潜在应用. 而 N5 是小直接带隙半导体, 有利于光吸收, 因此对于研发宽频带光吸收及光探测器件等更具优势. 此外, 计算发现载流子迁移率对边缘修饰十分敏感, 可以调节纳米带载流子迁移率 (电子、空穴) 的差异达到 1 个数量级, 同时产生载流子极化可达 1 个数量级.

应变效应研究发现半导体性纳米带 N_i ($i = 0, 1, 3, 5$) 在较大的应变范围内具有保持电子相不变的鲁棒性, 对于保持相关器件电子输运的稳定性是有益的. 而外加电场可以提高纳米带的能量稳定性, 除纳米带 N5 外, 其他半导体纳米带在较高的电场作用下, 都具有保持半导体特性不变的稳定性, 但带隙能被电场灵活调控, 随电场增大其带隙明显变小. 施加外电场能改变费米能级附近子能带的波函数在空间的分布以及纳米带上电子的静电势能分布, 导致能带移动, 从而改变带隙大小, 甚至改变纳米带的电子相. 总之, 本研究为理解 GeS_2 纳米带特性并研发相关器件提供了理论分析及参考.

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] Zhuang J C, Xu X, Feng H F, Li Z, Wang X L, Du Y 2015 *Sci. Bull.* **60** 1551

[3] Tran V, Soklaski R, Liang Y F, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 817

[4] Zhang S L, Guo S Y, Chen Z F, Wang Y L, Gao H J, Gomez-Herrero J, Ares P, Zamora F, Zhu Z, Zeng H B 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 982

[5] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010

Nano Lett. **10** 3209

[6] Qu H Z, Guo S Y, Zhou W H, Wu Z H, Cao J, Li Z, Zeng H B, Zhang S L 2022 *Phys. Rev. B* **105** 075413

[7] Zhang S L, Zhou W H, Ma Y D, Ji J P, Cai B, Yang S A, Zhu Z, Chen Z F, Zeng H B 2017 *Nano Lett.* **17** 3434

[8] Li H, Wu J, Yin Z Y, Zhang H 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1067

[9] Radisavljevic B, Kis A 2013 *Nat. Mater.* **12** 815

[10] Qi Y, Naumov P G, Ali M N, Rajamathi C R, Schnelle W, Barkalov O, Hanfland M, Wu S, Shekhar C, Sun Y 2016 *Nat. Commun.* **7** 11038

[11] Nandi P, Rawat A, Ahammed R, Jena N, Sarkar A D 2021 *Nanoscale* **13** 5460

[12] Chen H, Keiser C, Du S, Gao H J, Sutter P, Sutter E 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 32473

[13] Hahn T, Theo 1983 *International Tables for Crystallography* (Vol. 1) (Dordrecht: Reidel) p182

[14] Wilson E B, Decius J C, Cross P C 1980 *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* (Courier Corporation)

[15] Gao R L, Yong Y L, Yuan X B, Hu S, Hou Q H, Kuang Y M 2022 *ACS Omega* **7** 46440

[16] Ruan X Y, Xiong R, Cui Z, Wen C L, Ma J J, Wang B T, Sa B S 2022 *Materials* **15** 4016

[17] Mao Y L, Zhang G H 2020 *Physica B* **581** 411673

[18] Do T N, Hieu N N, Poklonski N A, Nguyen C Q, Hien N D 2021 *RSC Adv.* **3** 28381

[19] Wang X L, Feng W, Shen C, Sun Z H, Qi H B, Yang M, Liu Y H, Wu Y C, Wu X Q 2021 *Front. Mater.* **8** 709757

[20] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347

[21] Gan Y J, Sun L T, Banhart F 2008 *Small* **4** 587

[22] Jippo H, Ohfuchi M J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183715

[23] Chen H L, Zhang L, Deng X Q, Sun L, Zhang Z H, Fan Z Q 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 12904

[24] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

[25] Xu Y H, Deng X Q, Sun L, Fan Z Q, Zhang Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 046102 (in Chinese) [徐永虎, 邓小清, 孙琳, 范志强, 张振华 2022 物理学报 **71** 046102]

[26] Cao S G, Han J N, Li Z H, Zhang Z H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 117101 (in Chinese) [曹胜果, 韩佳凝, 李占海, 张振华 2023 物理学报 **72** 117101]

[27] Li Z H, Han J N, Cao S G, Zhang Z H 2023 *Appl. Surf. Sci.* **636** 157766

[28] Tang J X, Li Z H, Deng X Q, Zhang Z H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 167101 (in Chinese) [汤家鑫, 李占海, 邓小清, 张振华 2023 物理学报 **72** 167101]

[29] Li Z H, Han J N, Cao S G, Zhang Z H 2023 *Appl. Surf. Sci.* **614** 156095

[30] Li Z H, Han J N, Cao S G, Zhang Z H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 184413

[31] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[32] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993

[33] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Junquera J, Garcia A 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2745

[34] Biswas R, Hamann D R 1986 *Phys. Rev. B* **34** 895

[35] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72

[36] Yuan P F, Fan Z Q, Zhang Z H 2017 *Carbon* **124** 228

[37] Long M Q, Tang L, Wang D, Li Y L, Shuai Z G 2011 *ACS Nano* **5** 2593

[38] Beleznyay F B, Bogár F, Ladik J, 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5690

[39] Han J N, He X, Fan Z Q, Zhang Z H 2019 *Phys. Chem.*

Chem. Phys. **21** 1830[40] Zhao T, Fan Z Q, Zhang Z H, Zhou R L 2019 *J. Phys. D**Appl. Phys.* **52** 475301

[41] Zhang Z H, Liu X F, Yu J, Hang Y, Li Y, Guo Y F, Xu Y,

Sun X, Zhou J X, Guo W L 2016 *Wires Comput. Mol. Sci.* **6** 324[42] Desai S B, Seol G, Kang J S, Fang H, Battaglia C, Kapadia R 2014 *Nano Lett.* **14** 4592

Electronic properties and modulation effects on edge-modified GeS₂ nanoribbons*

Li Jing-Hui Cao Sheng-Guo[†] Han Jia-NingLi Zhan-Hai Zhang Zhen-Hua[‡]

(Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering,
Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(Received 18 October 2023; revised manuscript received 21 November 2023)

Abstract

GeS₂ monolayers have been successfully prepared in this work. To further expand their applications and discover new physical properties, we construct armchair-type GeS₂ nanoribbons (AGeS₂NR) and use different concentrations of H and O atoms for the edge modification and their structural stabilities, electronic properties, carrier mobilities, and physical field modulation effects are studied in depth. The results show that the edge-modified nanoribbon has a higher energy and thermal stability. The bare edge nanoribbon is a nonmagnetic semiconductor, while the edge modification can change the bandgap of AGeS₂NR and make it a wide or narrowed bandgap semiconductor, or a metal, which is closely related to the elimination or partial elimination of the edge states or the creation of hybridization bands. Thus edge modification extends the application range of nanoribbons in the fields of electronic devices and optical devices. In addition, the carrier mobility is found to be very sensitive to the edge modification: the carriers' (electrons' and holes') mobilities of nanoribbons can be adjusted to a difference of up to one order of magnitude, and the difference in carrier mobility polarization can be tuned to one order of magnitude. Strain effect studies reveal that the semiconducting nanoribbons are robust in keeping the electronic phase unchanged over a wide strain range, which is useful for maintaining the stability of the electron transport in the related device. Most of the semiconducting nanoribbons have the stability to keep the semiconducting properties unchanged under high external electric field, but the bandgap can be reduced significantly with the increase of the electric field. In short, this study provides a theoretical analysis and reference for understanding the property of GeS₂ nanoribbons and developing related devices.

Keywords: GeS₂ nanoribbons, edge modification, electronic properties, physical field modulation, carrier mobility

PACS: 61.46.-w, 31.15.ae, 73.63.-b, 85.85.+j

DOI: 10.7498/aps.73.20231670

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61771076) and the Postgraduate Innovation Program of Hunan Province, China (Grant No. CX20200820).

[†] Corresponding author. E-mail: caoshengguo@stu.csust.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhizhang@csust.edu.cn

边修饰GeS₂纳米带的电子特性及调控效应

李景辉 曹胜果 韩佳凝 李占海 张振华

Electronic properties and modulation effects on edge-modified GeS₂ nanoribbons

Li Jing-Hui Cao Sheng-Guo Han Jia-Ning Li Zhan-Hai Zhang Zhen-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 056102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231670

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231670>

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

边修饰Net-Y纳米带的电子结构及机械开关特性的应变调控效应

Strain engineering of electronic structure and mechanical switch device for edge modified Net-Y nanoribbons

物理学报. 2022, 71(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211748>

非金属原子边缘修饰InSe纳米带的磁电子学特性及应变调控

Magneto-electronic properties of InSe nanoribbons terminated with non-metallic atoms and its strain modulation

物理学报. 2019, 68(19): 198503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190547>

Fe₃GeTe₂纳米带的结构稳定性、磁电子性质及调控效应

Structure stability, magneto-electronic properties, and modulation effects of Fe₃GeTe₂ nanoribbons

物理学报. 2019, 68(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191103>

非金属原子掺杂的GaN纳米管: 电子结构、输运特性及电场调控效应

Non-metallic atom doped GaN nanotubes: Electronic structure, transport properties, and gate voltage regulating effects

物理学报. 2022, 71(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212342>

过渡金属原子掺杂的锯齿型磷烯纳米带的磁电子学特性

Magneto-electronic property in zigzag phosphorene nanoribbons doped with transition metal atom

物理学报. 2021, 70(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201408>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>