

## 应变对单氢空位锗烷电子结构和输运性质的调控\*

吴俊宇 万佳琦 孙宝珍 吴木生 徐波 刘刚†

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2025 年 4 月 23 日收到; 2025 年 5 月 21 日收到修改稿)

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了双轴应变对单氢空位锗烷电子结构及其输运特性的调控. 研究发现, 单氢空位缺陷态的引入不仅可在锗烷中产生类 P 型掺杂效应, 还可使锗烷发生无磁性到铁磁性的转变.  $-3\%$ — $3\%$  双轴应变作用下, 单氢空位锗烷的键长、键角和褶皱高度与带隙均随应变呈线性变化; 当  $\epsilon = 0.75\%$  时, 类 P 型掺杂效应消失, 而进一步增大应变至  $\epsilon = 2.5\%$  时, 产生了类 N 型掺杂效应. 其机理分析表明, 双轴应变主要改变了费米能级、价带顶和导带底的能量, 使缺陷态能级发生了相对位置的移动, 使之成为受主能级或施主能级, 并产生受控于双轴应变的掺杂效应变化. 进一步的输运特性计算表明, 具有各向同性的单氢空位锗烷的  $I$ - $V$  特性与电子有效质量也可线性的受控于双轴应变, 并导致其电子迁移率随之变化. 当  $\epsilon = 3\%$  时, 单氢空位锗烷的电导率与电子迁移率可分别增至  $3660\text{ S/cm}$  和  $24252\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

**关键词:** 应变, 单氢空位, 电子结构, 输运性质**PACS:** 68.35.Gy, 73.63.-b, 74.20.Pq, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250529**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250529

## 1 引言

2004 年, 石墨烯的成功制备引发了二维材料的研究热潮<sup>[1]</sup>. 与零带隙的石墨烯相比, 有着近乎相同几何结构的锗烯, 在具有  $600000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  高电子迁移率<sup>[2]</sup>的同时, 自旋轨道耦合下还能打开大约  $24\text{ meV}$  的带隙<sup>[3]</sup>, 但如此小的带隙同样限制了锗烯在电子与光电子器件中的应用. 理论研究表明, 表面氢化是打开锗烯带隙的有效手段. 早在 2010 年, Lew Yan Voon 等<sup>[4-6]</sup>发现, 完全氢化的锗烯, 又称为锗烷, 是一种具有大约  $1.5\text{ eV}$  直接带隙的半导体材料, 并具有出色的物理化学性能, 在各类电子器件中可能有着广泛的应用前景. 2013 年, Bianco 等<sup>[7]</sup>利用  $\text{CaGe}_2$  的拓扑化学脱嵌技术终于成功合成了锗烷, 其  $1.59\text{ eV}$  的直接带隙与基

于 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 的理论计算结果相符, 其  $18000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的电子迁移率约为锗晶体材料的 5 倍. 进一步的 X 射线光电子能谱 (X-ray photo electron spectroscopy, XPS) 和傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 测试表明, 锗烷还具有较好的抗氧化能力和热稳定性<sup>[8]</sup>. 基于锗烷优异的物理学化学特性, 利用锗烷制备的场效应晶体管 (field effect transistor, FET)<sup>[9-11]</sup> 和二极管<sup>[12]</sup> 也陆续见于报道, 尤其是锗烷基的肖特基二极管相比于传统的锗二极管具有更优异的整流性能.

为进一步拓展锗烷在电子和光电子学中的应用, 研究人员通过应变<sup>[13,14]</sup>、分子吸附<sup>[15]</sup>、电场<sup>[16]</sup> 等方法调控了锗烷的电子特性, 但其研究对象大多采用基于完美构型的锗烷基底, 而锗烷的实际制备过程中势必存在缺陷的存在, 尤其是氢空位缺陷<sup>[17]</sup>.

\* 江西省自然科学基金 (批准号: 20224ACB201010, 20232BAB201030, 20232BAB201038, 20242BAB25034) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174162, 12364026, 12464029) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 721lg@jxnu.edu.cn

因此, 研究具有氢空位缺陷的锗烷对其实际应用具有非常重要的意义. 另外, 目前较为成熟的脱氢技术, 如通过扫描隧道显微镜尖端诱导<sup>[18]</sup>的方式, 可在锗烷表面实现任意位置和任意数量的脱氢, 这也为理论与实验研究氢空位缺陷的锗烷提供了强有力的技术支持.

作为表面氢空位缺陷的典型代表, 单氢空位缺陷极易引入锗烷表面并造成锗烷电子结构和物理化学性能的变化. 已有研究表明, 单氢空位缺陷的引入可使锗烷发生磁性的变化<sup>[19]</sup>. 作为调控材料特性的一种常见方法和有效手段, 双轴应变都可方便灵活地在理论与实践中之得以实现, 且研究显示应变能够很好地改善材料的电子结构<sup>[20,21]</sup>. 而双轴应变下单氢空位锗烷的几何结构、电子结构与输运性质的变化, 至今为止还未开展系统深入的研究, 为此本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了单氢空位锗烷的几何结构、电子结构与输运性质随双轴应变的变化情况, 发现拉伸应变至一定程度时, 可使单氢空位缺陷锗烷产生从类 P 型掺杂向类 N 型掺杂的转变, 并揭示了其内在的工作机理. 进一步的输运性质计算也表明, 双轴应变可线性调控单氢空位缺陷锗烷的电子有效质量, 且拉伸应变有助于提高材料的电子迁移率与电导率.

## 2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 所有计算均在 VASP 软件包中实现<sup>[22]</sup>. 其中, 电子与离子间的相互作用可通过投影增广平面波 (projected augmented wave, PAW) 方法<sup>[23]</sup>描述, 电子与电子间相互作用的交换关联函数则采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)<sup>[24]</sup>泛函进行处理. 模型构建中采用  $5 \times 5 \times 1$  的锗烷超胞 (包含 50 个 Ge 原子和 50 个 H 原子), 并在 Z 方向上构建 20 Å 的真空层, 以避免层间的相互作用. 选择从锗烷中去除一个 H 原子来模拟单个氢空位缺陷. 计算时的平面波截断能设为 500 eV, 并通过共轭梯度法对整个结构进行弛豫, 直到每个原子上的受力小于 0.02 eV/Å, 而能量收敛标准设置为  $10^{-5}$  eV. 布里渊区采用 Monkhorst-Pack<sup>[25]</sup>型网格, K 点采用  $2 \times 2 \times 1$  的取值用于结构弛豫,  $3 \times 3 \times 1$  用于电子结构计算. X 和 Y 轴上使

用的双轴应变定义为

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\%,$$

其中,  $a$  和  $a_0$  分别是有应变和无应变时锗烷的晶格常数. 输运性质的计算基于非平衡格林函数, 使用 Nanocal<sup>[26-28]</sup> 软件包进行, 采用双  $\zeta$  极化 (double zeta polarization, DZP) 原子轨道基, 截断能设为 80 hartree (1 hartree =  $4.356 \times 10^{-18}$  J), 利用线性自旋极化 PBE 交换相关函数计算了不同应变下的  $I$ - $V$  特性曲线、电子有效质量和电子迁移率.

## 3 结果与讨论

### 3.1 单氢空位缺陷锗烷

$5 \times 5 \times 1$  锗烷超晶胞优化后的  $d_{\text{Ge-H}}$  (锗-氢键长) 和  $d_{\text{Ge-Ge}}$  (锗-锗键长) 分别为 1.563 Å 和 2.467 Å, 褶皱高度  $\Delta$  (即锗烷中沿 Z 方向上上层锗原子与下层锗原子高度的平均差值) 为 0.738 Å. 这些结果与前人基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的研究结果高度一致<sup>[15,19,29-31]</sup>. 接着选取其中一个锗原子并去除与其相连的氢原子, 以模拟单氢空位缺陷的存在, 如图 1 所示 (其中  $\text{Ge}_{25}$  表示单氢空位锗烷中脱去了氢原子的锗原子,  $\text{Ge}_n$  表示与  $\text{Ge}_{25}$  最近邻的锗原子,  $\alpha_1$  表示  $\text{Ge}_n$ - $\text{Ge}_{25}$ - $\text{Ge}_n$  夹角,  $\alpha$  表示非脱氢处 Ge-Ge-Ge 之间的平均键角). 与完美锗烷中 1.563 Å 的

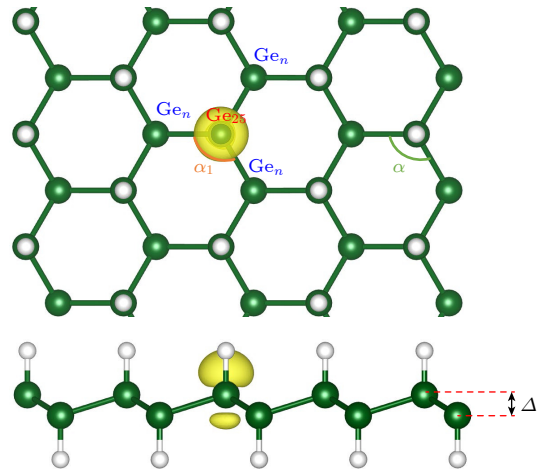


图 1 单氢空位锗烷自旋电荷密度的俯视图和侧视图 (绿色和白色球体分别表示锗和氢原子, 等值面设置为  $0.005 \text{ \AA}^{-3}$ )  
Fig. 1. Top and side views of spin charge density of single hydrogen vacancy germanane (green and white spheres represent Ge and H atoms, respectively, the isosurface is set to be  $0.005 \text{ \AA}^{-3}$ ).

Ge—H 键长相比, 单氢空位锗烷因其缺陷处的局部形变, 其  $\text{Ge}_n\text{—H}$  键长略微增长至 1.568 Å. 其缺陷处的  $\text{Ge}_{25}\text{—Ge}_n$  键长从原本的 2.467 Å 略微增长到 2.480 Å, 相应的  $\text{Ge}_{25}$  与最近邻  $\text{Ge}_n$  的键角 ( $\alpha_1$ ) 也从 111.47° 减小到 110.99°. 而非脱氢处部分无论是 Ge—H, Ge—Ge 键长还是  $\alpha$  键角都与完美锗烷保持一致, 其褶皱高度  $\Delta$  也仅从 0.738 Å 增至 0.739 Å, 这表明单氢空位的存在对锗烷的几何结构几乎没有产生大的影响.

另外, 其自旋电荷密度图清晰地表明, 脱氢处的  $\text{Ge}_{25}$  上存在明显的自旋电荷分布, 表现出典型的铁磁特征. 与完美锗烷相比, 这说明单氢空位锗烷已发生了磁性的转变. 除此之外, 相比于完美锗烷的电子结构 (如附加材料图 S1 所示 (online)), 单氢空位锗烷的自旋向上能带结构和自旋向下的能带结构明显不对称 (如图 2 所示). 与完美锗烷 0.997 eV 的带隙相比, 其自旋向上能带结构的带隙为 0.994 eV, 而自旋向下能带结构的带隙为 1.011 eV. 更为重要的是, 在其自旋向下的能带结构中, 价带顶 (valence band maximum, VBM) 和导带底 (conduction band minimum, CBM) 之间出现了一条平直的能量色散, 通过分析投影态密度 (projected density of states, PDOS) 可知, 这一平直的能量色散源自于脱氢处的锗原子 ( $\text{Ge}_{25}$ ), 且主要由其  $P_z$  轨道贡献. 显然, 这是因为氢原子的脱去, 导致  $\text{Ge}_{25}$  存在孤立的不成对电子并形成悬挂键. 进一步的磁矩计算表明, 单氢空位锗烷的磁矩大小为  $1.000\mu_B$ , 这也与上述分析及其铁磁性表

现相吻合. 考虑到自旋极化作用下的能级劈裂, 缺陷态能级在自旋向上和自旋向下的能带结构中分别产生了两条具有不同能量的缺陷能级  $\gamma$  和  $\gamma_1$ , 而  $\gamma_1$  恰巧处于费米能级与其导带底之间, 从而形成了典型的受主能级, 进而产生了类 P 型掺杂效应. 这意味着电子从价带顶激发到非占据态的最小能量可从完美锗烷时的 0.997 eV 降低到现在的  $E_p = 0.805$  eV ( $E_p$  定义为价带顶到最低非占据态分子轨道之间的能量差). 这种由单个氢缺陷引起的类 P 型的掺杂效应可能也会像传统半导体掺杂剂引起的掺杂效应一样, 影响锗烷的电子输运特性, 而如果能有效调控这种掺杂效应的同时并改善材料的电子结构, 或许能使其更好地应用于相关领域. 已有研究成果表明, 双轴应变是一种灵活调控材料电子特性的有效方法, 如 Li 和 Chen<sup>[13]</sup> 发现双轴应变能够很好地调控锗烷的带隙, 而 Yan 等<sup>[14]</sup> 也使用双轴应变的方法改变了锑烯/锗烷异质结的能带结构, 提高了材料的电子迁移率. 因此, 双轴应变成为调控时优先考虑的方法, 综合实验中所产生的实际应变大小, -3%—3% 的双轴应变被用来进一步研究其对单氢空位锗烷几何结构、电子结构和输运性质的调控.

### 3.2 双轴应变下的单氢空位锗烷

#### 3.2.1 几何结构的变化

表 1 所示为锗烷脱氢处和非脱氢处在 -3%—3% 双轴应变下键长、键角及褶皱高度的变化. 当应变从 -3%—3% 变化时, 其  $\text{Ge}_n\text{—H}$  和非脱氢处

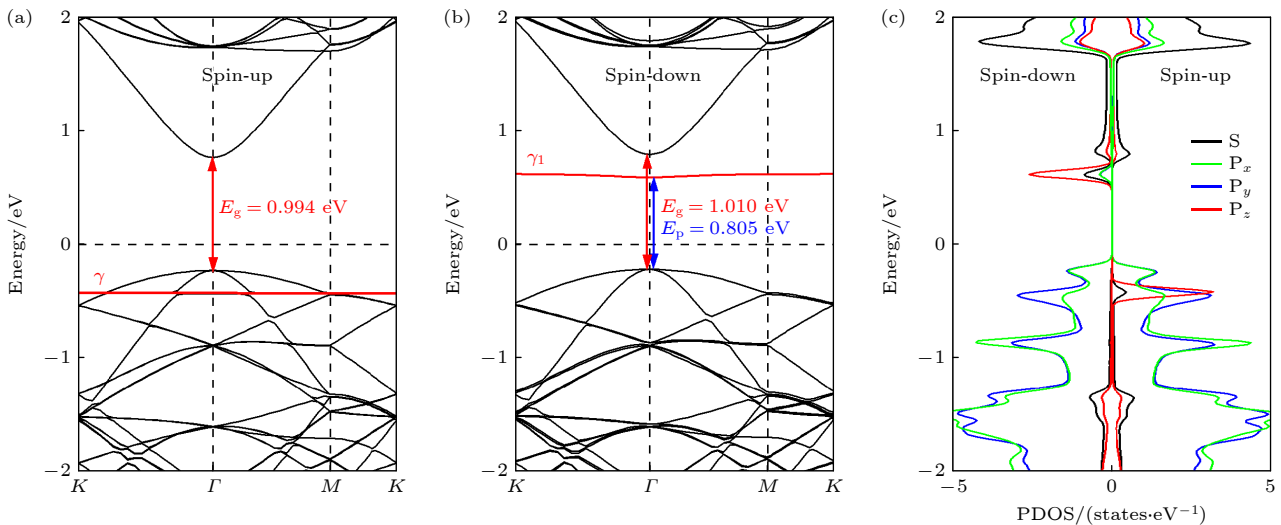


图 2 单氢空位锗烷的能带结构和投影态密度

Fig. 2. Band structure and projected density of states of single hydrogen vacancy germanane.

表 1 单氢空位锗烷的键长、键角和平均褶皱高度  $\Delta$  随-3%—3% 双轴应变的变化

Table 1. The variation of bond length, bond angle, and average fold height  $\Delta$  of single hydrogen vacancy germanane with -3%—3% biaxial strain.

Strain	$d_{\text{Ge-H}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Ge-Ge}}/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$d_{\text{Ge}_n\text{-H}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Ge}_{25}\text{-Ge}_n}/\text{\AA}$	$\alpha_1/(\text{^\circ})$	$\Delta/\text{\AA}$
-3%	1.559	2.417	109.85	1.566	2.432	109.36	0.791
-2%	1.560	2.433	110.42	1.567	2.449	109.90	0.773
-1%	1.562	2.450	111.00	1.567	2.466	110.41	0.756
0%	1.563	2.466	111.47	1.568	2.485	110.99	0.739
1%	1.564	2.486	111.90	1.570	2.502	111.46	0.724
2%	1.565	2.504	112.39	1.570	2.524	111.84	0.709
3%	1.566	2.522	112.83	1.571	2.545	112.20	0.695

Ge—H 键长分别从 1.566 Å 和 1.559 Å 增至 1.571 Å 和 1.566 Å; 与无应变时的 1.568 Å 和 1.563 Å 相比, 双轴应变下的 Ge—H 键长变化很小. 而  $\text{Ge}_{25}$ — $\text{Ge}_n$  键长和 Ge—Ge 键长在此应变范围内, 可从 -3% 时的 2.432 Å 和 2.417 Å 分别拉伸至 3% 时的 2.545 Å 和 2.522 Å. 对应键角  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  的变化范围则分别为  $109.85^\circ$ — $112.83^\circ$  和  $109.36^\circ$ — $112.20^\circ$ . 值得注意的是, 锗烷的褶皱高度对应变同样敏感, 在 -3%—3% 双轴应变下, 其褶皱高度可从 0.791 Å 降至 0.695 Å. 为更清晰地描述单氢空位锗烷几何结构随应变的变化规律, 图 3 所示为单氢空位锗烷键长、键角及褶皱高度随应变的变化趋势. 很明显, 除了  $\text{Ge}_n$ —H 和 Ge—H 键长几乎不受应变影响外,  $\text{Ge}_{25}$ — $\text{Ge}_n$  键长、Ge—Ge 键长、键角  $\alpha$ ,  $\alpha_1$  和褶皱高度  $\Delta$  几乎均随应变呈线性变化, 这表明双轴应变可线性调控单氢空位锗烷的几何结构.

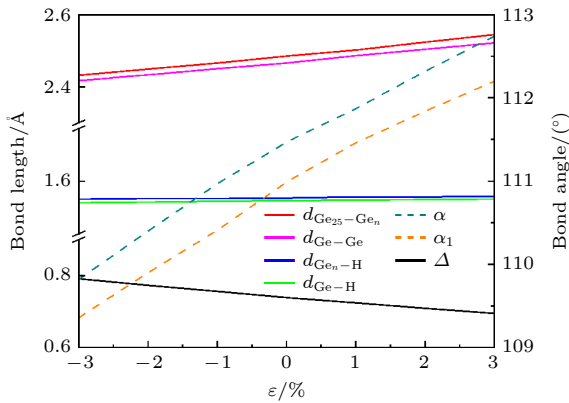


图 3 在-3%—3% 双轴应变下单氢空位锗烷键长、键角和平均褶皱高度  $\Delta$  的变化趋势

Fig. 3. The variation trend of bond length, bond angle, and average bending height  $\Delta$  of single hydrogen vacancy germanane under biaxial strain of -3% to 3%.

### 3.2.2 电子结构的变化

研究发现, 锗烷的带隙极易受双轴应变线性的

调控<sup>[13]</sup>, 而单氢空位的缺陷态能量也有可能因为双轴应变下体系褶皱高度的变化, 导致体系费米能级和杂化轨道的能量变化, 使得缺陷态掺杂效应的强弱和类型发生变化. 为探索不同应变下掺杂效应的变化, 图 4 和图 5 分别描述了单氢空位锗烷在 0%—3% 的双轴压缩应变和双轴拉伸应变下的能带结构. 由图 4(a)—(d) 可知, 在 0%—3% 的压缩应变范围内, 体系自旋向下能带结构中的缺陷带随着压缩应变强度增大逐渐靠近费米能级, 相应的  $E_p$  从 0.805 eV 逐渐减小到 0.440 eV. 而随着压缩应变强度的增大, 导带底逐渐远离费米能级, 因价带顶并未发生明显变化, 导致其带隙  $E_g$  也从 1.010 eV 增大到 1.465 eV, 这表明通过双轴压缩应变可以增大  $E_g$  并减小  $E_p$ . 而  $E_p$  的减小代表着类 P 型掺杂效应的增强, 即降低了电子从价带顶激发到非占据态所需的能量.

从  $E_p$  与 CBM 随压缩应变的变化趋势来看, 随着压缩应变的减小, 自旋向下能带结构中的缺陷带能级逐渐远离费米能级, 而 CBM 却逐渐靠近费米能级, 这意味着有可能在某一个临界点处, 缺陷带能级恰好与导带底能量相同, 即类 P 型掺杂效应可能消失. 为验证这一猜想, 在 0%—3% 的拉伸应变中采用二分的步进方法进行搜索, 确实在拉伸应变为 0.75% 处发现了这一临界点, 如图 5(b) 所示. 即当拉伸应变为 0.75% 时,  $E_p$  达到最大值 0.826 eV, 图 S2 (online) 的能带结构图和投影态密度 (PDOS) 图也清晰地表明, 当拉伸应变为 0.75% 时, 缺陷态的峰与导带底的峰的确处于同一能级, 进一步证明了当拉伸应变为 0.75% 时, 类 P 型掺杂效应即将消失. 而随着拉伸应变的增大, 自旋向下的能带结构中缺陷态能级进一步远离费米能级而导带底进一步靠近费米能级, 如图 5(c), (d) 所示. 此时, 自旋向上的能带结构中, 缺陷态能级却在逐渐靠近价

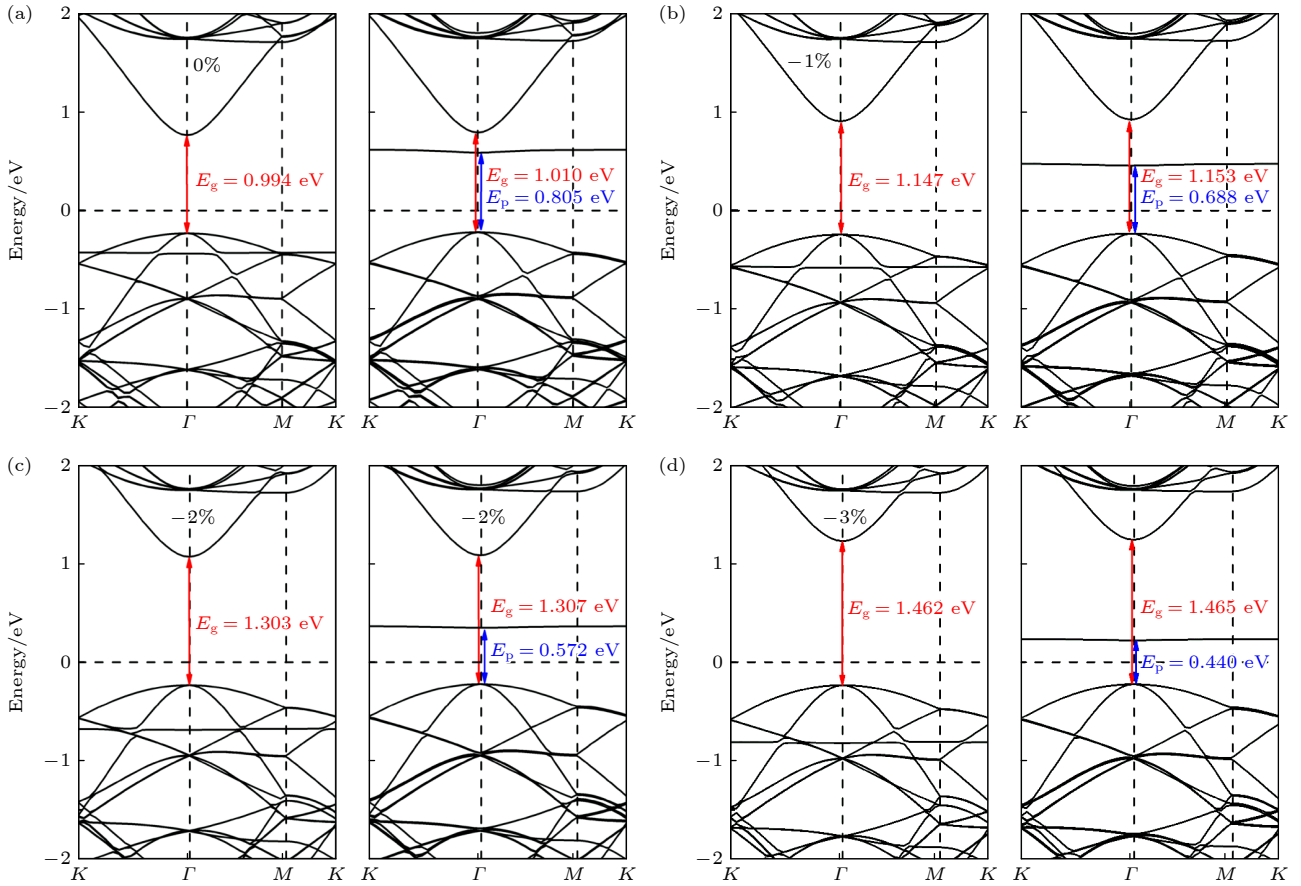


图 4 (a)–(d) 在 0%–3% 的压缩应变下, 单氢空位锗烷的能带结构

Fig. 4. (a)–(d) The band structures of single hydrogen vacancy germanane under compression strain of 0% to 3%.

带顶与费米能级. 可以判断, 随着拉伸应变的进一步增大, 自旋向上能带结构中缺陷态能级有可能会超过价带顶, 从而在自旋向上的能带结构中形成施主能级, 从而形成类 N 型的掺杂效应. 同样的二分步进方法在拉伸应变达到 2.5% 时发现, 自旋向上能带结构中的缺陷能带恰好与价带顶相切, 且由缺陷带提供的峰与价带顶提供的峰在同一能级 (如图 5(e) 和图 S3 (online) 所示), 这表明其电子结构中的确出现了类 N 型掺杂效应. 此时缺陷态能级作为施主能级, 产生的类 N 型掺杂效应的  $E_n = 0.623$  eV (定义最高占据态分子轨道到导带底之间的能量差为  $E_n$ ). 当拉伸应变进一步增至 3% 时,  $E_n$  和  $E_g$  的值都相应地减小到 0.519 eV 和 0.568 eV, 这表明拉伸应变可有效减小  $E_n$  和  $E_g$ .

为探索应变对单氢空位锗烷电子结构和掺杂效应的调控机理, 我们计算了 -3%–3% 双轴应变下单氢空位锗烷的分轨道投影态密度, 如图 6(a) 所示. 图 6(a) 中无应变时自旋向上的  $P_z$  轨道能级约为 0.4 eV, 自旋向下的  $P_z$  轨道能级约为 0.6 eV, 这与图 4(a) 中无应变下的两个缺陷能级大小保持

一致. 而主要由 S 轨道贡献的导带底能级大小也与 PDOS 中 S 轨道能级大小一致. -3%–3% 应变下  $P_z$  轨道和 S 轨道变化趋势可与图 4 和图 5 中缺陷能级和导带底能级变化趋势一一对应, 所以从相对费米能级的角度上来说, 主要是由于  $P_z$  轨道提供的缺陷能级和 S 轨道提供的导带底能级随着应变发生相应的变化, 导致不同的掺杂效应类型、程度以及带隙的变化.

为分析其电子结构变化的内在机理, 本文进一步计算了费米能级 ( $E$ -fermi)、导带底 (CBM)、价带顶 (VBM)、最高占据态分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低非占据态分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 相对于真空能级的绝对能量变化, 结果如图 6(b) 所示. 发现双轴应变下, 自旋向上和自旋向下的 HOMO 和 LUMO 的绝对能量变化并不太明显, 这是因为脱氢处 Ge 原子上的局域电荷即使在双轴应变下仍可保持相对稳定, 这也与前人文献中的结果相符合 [32]. 而在 0%–3% 双轴压缩应变下,  $E$ -Fermi, CBM 和 VBM 的绝对能量均为线性上升

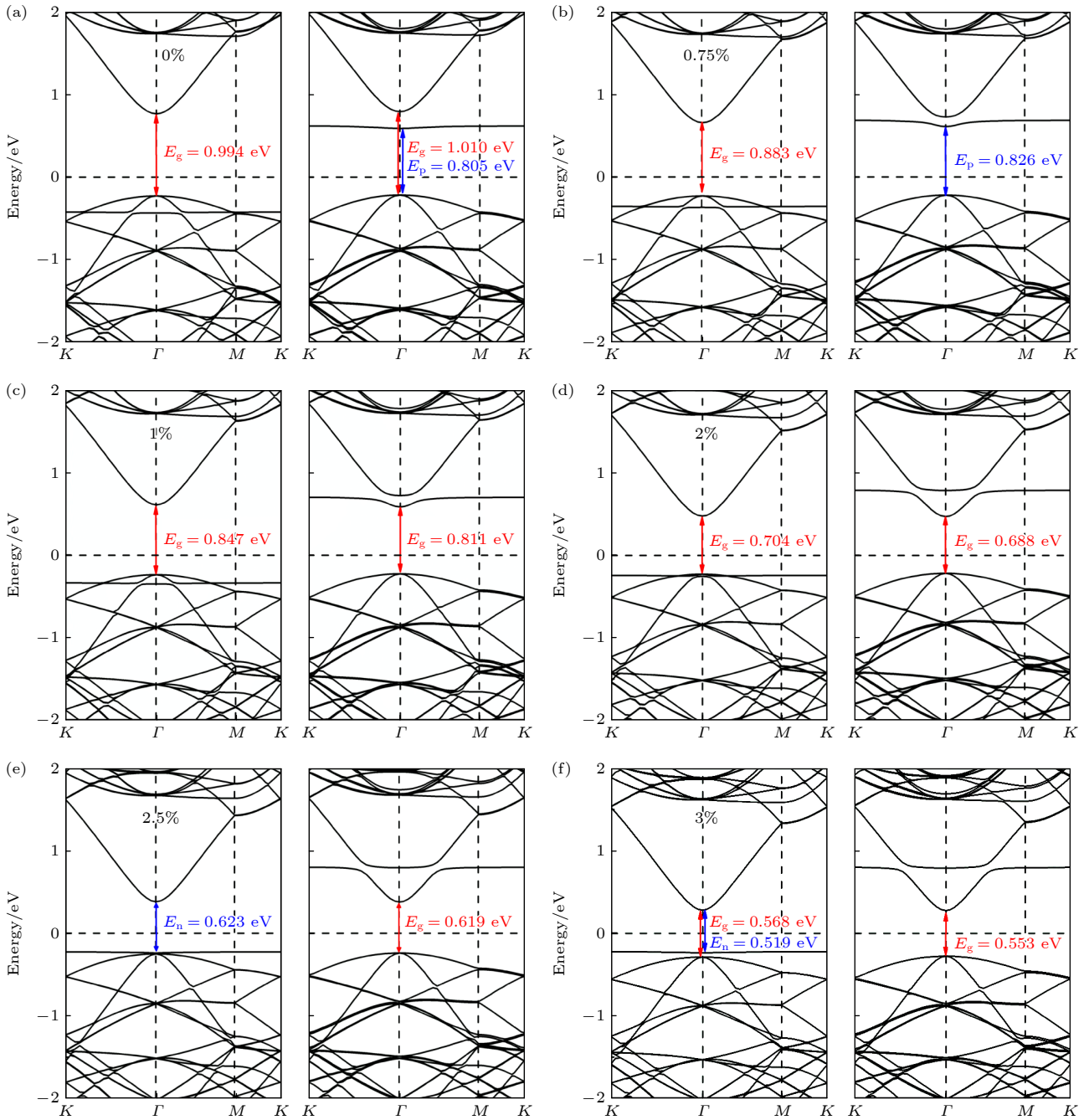


图 5 (a)–(f) 在 0%–3% 的拉伸应变下, 单氢空位锗烷的能带结构

Fig. 5. (a)–(f) The band structures of single hydrogen vacancy germanane under tensile strain of 0% to 3%.

的, 且 VBM 与费米能级的上升速率几乎保持一致, 因此价带顶相对于费米能级的能量变化很小, 故图 4 和图 5 中价带顶相对于费米能级几乎维持不变. 对 CBM 而言, 其随应变线性上升的速率超过了费米能级和 VBM 的线性上升速率. 这一现象可以通过轨道杂化理论作出合理的解释与分析. 如图 7(a)–(c) 所示, 随着拉伸应变的增大, 单氢空位锗烷褶皱高度  $\Delta$  随之下降, 而 Ge–Ge 键长随之变长, 体系结构逐渐趋向  $sp^2$  转变, 促使其  $sp_z$

杂化轨道上的反键态能量降低, 电荷更多地局域在 Ge 原子顶部或底部, 导致主要由  $sp_z$  杂化轨道贡献的 CBM 绝对能量显著降低. 与之相对应的主要由  $p_x, p_y$  轨道贡献的 VBM 能量, 则随着拉伸应变导致的面内轨道杂化作用的减弱, 也逐渐降低, 但局域在 Ge–Ge 键上的电荷变化相对于 CBM 的显著变化而言较为平缓, 如图 8(a)–(c) 所示. 因此, VBM 绝对能量的变化速率小于 CBM 的变化速率, 故整体而言体系的带隙随着拉伸应变的增大

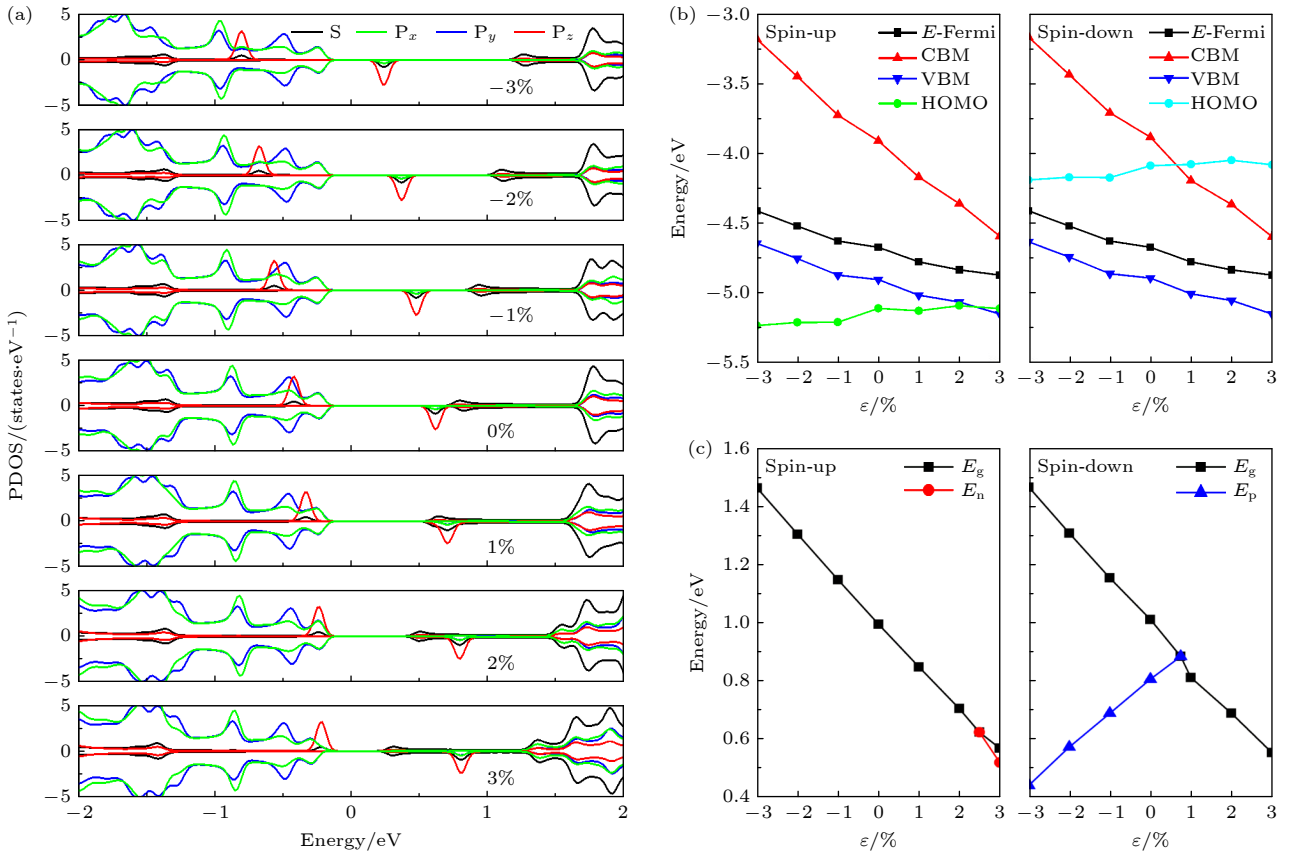


图 6 在-3%—3%的双轴应变下,单氢空位锗烷 (a) 投影态密度; (b)  $E$ -fermi, CBM, VBM, HOMO 和 LUMO 的绝对能量相对于真空能级的变化; (c)  $E_g$ ,  $E_n$  和  $E_p$  的变化

Fig. 6. Single hydrogen vacancy germanane under biaxial strain of -3% to 3%: (a) The projected density of states; (b) the evolution of absolute energy of  $E$ -fermi, CBM, VBM, HOMO and LUMO with respect to the vacuum level; (c) the evolution of the  $E_g$ ,  $E_n$  and  $E_p$ .

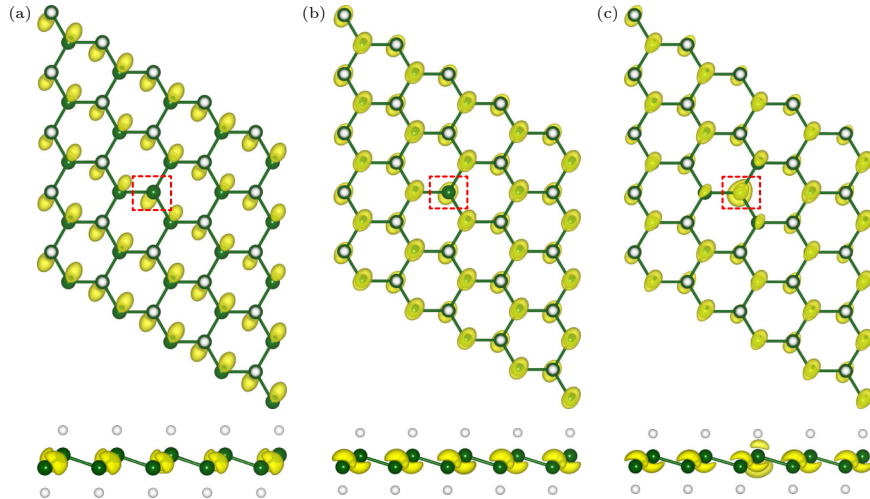


图 7 在  $\Gamma$  点处 CBM 的能带分解电荷密度图 (俯视图和侧视图) (a)  $\epsilon = -3\%$ ; (b)  $\epsilon = 0\%$ ; (c)  $\epsilon = 3\%$

Fig. 7. The band decomposed charge density of the CBM at the  $\Gamma$ -point (top and side views): (a)  $\epsilon = -3\%$ ; (b)  $\epsilon = 0\%$ ; (c)  $\epsilon = 3\%$ .

在线性降低,如图 6(c) 所示. 尤其当应变为 0.75% 时, CBM 的能量与 LUMO 的能量相同, 造成了类 P 型掺杂效应在此处的临界点; 而随着 VBM 的缓慢下降, 当应变为 2.50% 时, VBM 的能量与 HOMO

的能量相同, 造成了此处类 N 型掺杂效应临界点的出现.

值得注意的是, 由此造成的  $E_p$  在-3%—0.75% 双轴应变下, 呈现出随应变线性变化的规律, 如

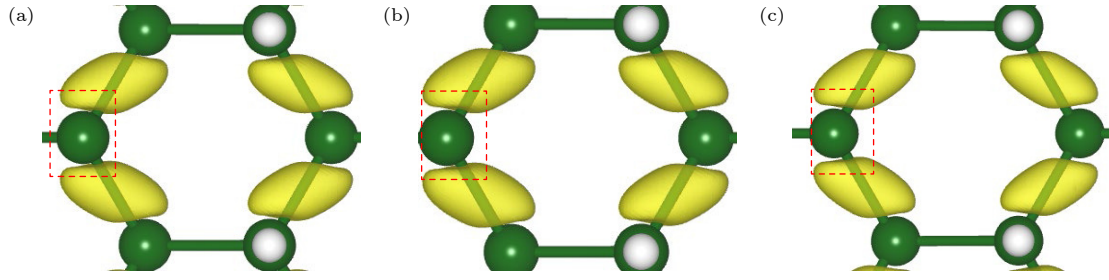


图 8 在  $\Gamma$  点处 VBM 的能带分解电荷密度图 (俯视图) (a)  $\varepsilon = -3\%$ ; (b)  $\varepsilon = 0\%$ ; (c)  $\varepsilon = 3\%$

Fig. 8. The band decomposed charge density of the VBM at the  $\Gamma$ -point (top views): (a)  $\varepsilon = -3\%$ ; (b)  $\varepsilon = 0\%$ ; (c)  $\varepsilon = 3\%$ .

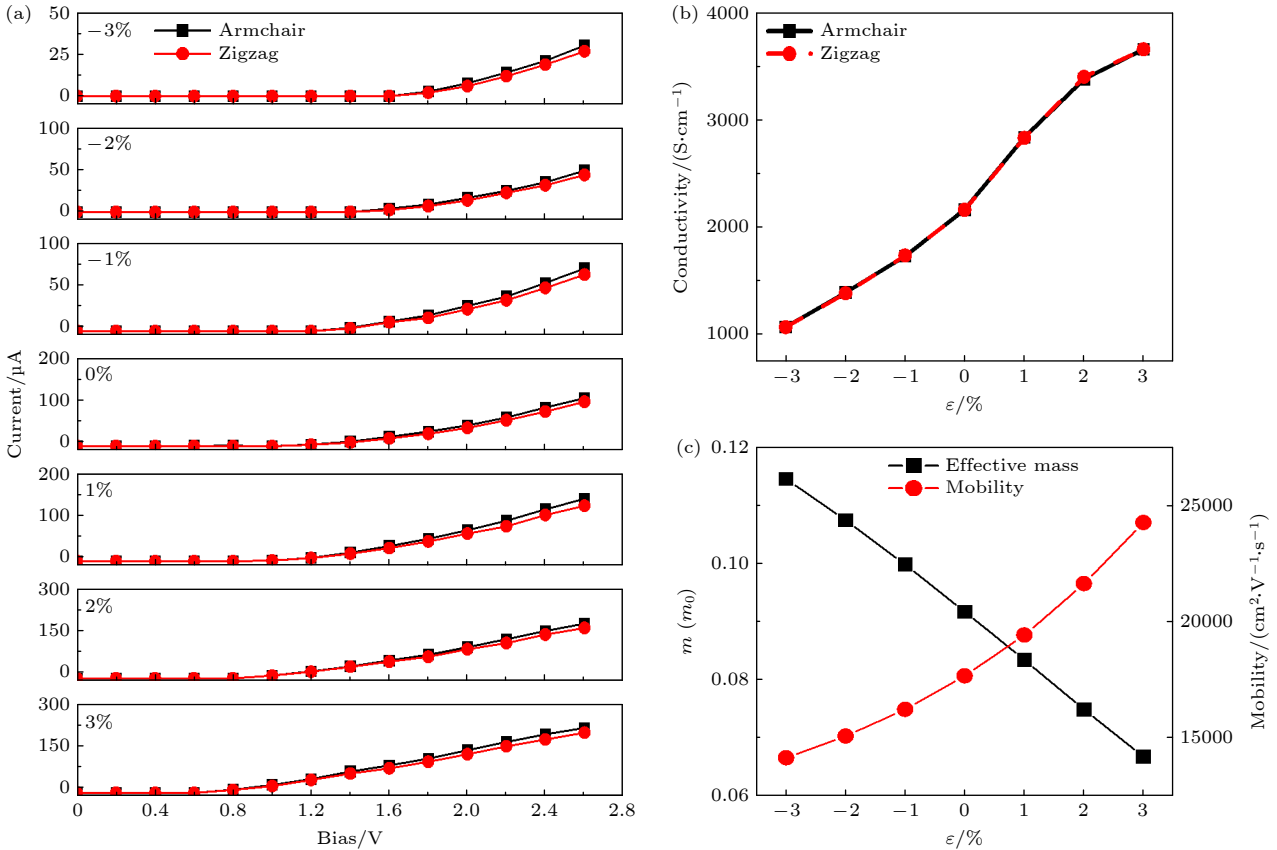


图 9 单氢空位锗烷器件在 -3%—3% 的双轴应变下 (a)  $I$ - $V$  特性曲线; (b) 电导率; (c) 电子有效质量和电子迁移率

Fig. 9. Single hydrogen vacancy germanane devices under biaxial strain of -3% to 3%: (a)  $I$ - $V$  characteristic curve; (b) conductivity; (c) electronic effective mass and electronic mobility.

图 6(c) 所示. 故 -3%—3% 的双轴应变不仅能线性地调控体系带隙, 且可在不同的应变下出现不同的体系掺杂效应. 其内在在工作机理正是因为应变改变了单氢空位锗烷的褶皱高度和 Ge—Ge 键长变化, 从而改变了  $E$ -Fermi, CBM, VBM 的能量并引起缺陷态能级的相对移动, 从而造成可调控的电子结构与掺杂效应.

### 3.2.3 输运性质的变化

为探索 -3%—3% 双轴应变下单氢空位锗烷的电子输运特性, 并考虑锗烷沿 Armchair 和 Zigzag

两种不同的输运方向, 在 Device Studio 软件平台上构建了由左右电极和中心区域组成的输运模型, 如附加材料图 S4 (online) 所示. 通过对左右两侧电极施加 0—2.6 V 的偏置电压, 计算了单氢空位锗烷在 -3%—3% 双轴应变下体系的电流-电压特性曲线, 如图 9 所示. 可以看出, 体系沿 Armchair 和 Zigzag 两种不同的输运方向上的响应几乎是重叠的, 这说明单氢空位锗烷与完美锗烷一样, 具有良好的各向同性. 当体系无应变作用时, 0—1.0 V 偏压下的电流几乎为零; 而当电压 > 1.0 V 时, 电流

开始出现明显的增长. 随着电压的增大, 响应电流表现出良好的单调增长关系, 最终可在 2.6 V 电压下得到将近 100  $\mu\text{A}$  的电流. 在 -1% 的应变下, 其开关电压增至 1.2 V 左右, 而 2.6 V 偏压下的电流降为 70  $\mu\text{A}$  左右; 进一步增大压缩应变至 2% 和 3% 时, 其开关电压分别增大至 1.4 V 和 1.6 V 左右, 相应 2.6 V 偏压下的电流则分别降至 50  $\mu\text{A}$  和 30  $\mu\text{A}$  左右. 这表明压缩应变的增大可提高其开关电压并降低其在相同偏压下的电流. 当双轴应变为 1%, 2% 和 3% 时, 其开关电压分别降至 0.9 V, 0.7 V, 0.6 V 左右, 而 2.6 V 偏压下的电流则分别增至 140, 180, 220  $\mu\text{A}$  左右. 其开关电压与应变的对应关系与带隙随应变的变化规律相同, 说明带隙的变化反映了开关电压的变化.

很明显, -3%—3% 双轴应变下的  $I$ - $V$  曲线具有不同的斜率, 这意味着双轴应变可改变体系的电子电导. 通过公式  $G = \frac{\Delta I}{\Delta V}$  和  $\sigma = \frac{GL}{S}$  (其中  $G$  为电导,  $\sigma$  为电导率,  $L$  表示器件的长度,  $S$  表示截面积) 可计算得到单氢空位锗烷在 -3%—3% 双轴应变下的电导和电导率. 当  $\varepsilon = 0\%$  时, 电导和电导率分别为 69  $\mu\text{S}$  和 2165 S/cm; 当  $\varepsilon = 3\%$  时, 体系的电导和电导率可分别增至 116  $\mu\text{S}$  和 3660 S/cm; 当  $\varepsilon = -3\%$  时, 体系的电导和电导率可分别降至 35  $\mu\text{S}$  和 1069 S/cm, 且随应变几乎是呈线性相关的, 如图 9(b) 所示. 一般来说, 半导体中的电子迁移率正比于电导率而反比于电子有效质量. 通过计算电子迁移率和电子有效质量发现, 体系的电子迁移率在 -3%—3% 的双轴应变下具有与电导率几乎相同的变化规律, 而电子有效质量呈现出相反的变化规律, 如图 9(c) 所示. 这意味着压缩应变的增大可线性增大电子有效质量而降低电子迁移率; 相反, 拉伸应变的增大可线性降低电子有效质量而提高电子迁移率. 当  $\varepsilon = -3\%$  时, 电子有效质量可增至  $0.115m_0$ , 相应的电子迁移率可降至 14148  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ; 当  $\varepsilon = 3\%$  时, 电子有效质量可降至  $0.067m_0$ , 相应的电子迁移率可增至 24252  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 同样的调控方法和变化规律也在单层过渡金属硫化物中进行过报道<sup>[33-36]</sup>.

## 4 结 论

综上所述, 本文通过第一性原理计算方法, 研究了单氢空位对锗烷电子结构的影响, 发现单氢空

位缺陷的引入可在锗烷中产生类 P 型掺杂效应, 而双轴应变可有效调控其掺杂效应的强度甚至发生掺杂类型的转变. 其调控机理表明, 体系 VBM 受应变影响较小, 但应变明显改变了缺陷态和 CBM 对费米能级的相对能量, 使得缺陷态在不同应变作用时表现为受主能级或施主能级, 从而形成受控于双轴应变的掺杂强度甚至是掺杂类型. 而双轴应变下的量子输运计算结果表明, 单氢空位锗烷的电子输运具有各向同性, 其门限电压受控于体系带隙且应变可线性地调控电子有效质量并改善体系的电子迁移率, 这为后续实验利用单氢空位缺陷和双轴应变调控锗烷的电子结构与输运特性提供了理论基础, 有望在未来以锗烷基的电子与光电子器件中得以应用.

## 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] Ye X S, Shao Z G, Zhao H B, Yang L, Wang C L 2014 *RSC Adv.* **4** 21216
- [3] Liu C C, Jiang H, Yao Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430
- [4] Lew Yan Voon L C, Sandberg E, Aga R S, Farajian A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
- [5] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 082111
- [6] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [7] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
- [8] Jiang S, Butler S, Bianco E, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2014 *Nat. Commun.* **5** 3389
- [9] Xu L Y, Liu J C, Shao C, Li H, Ma W Q, Yan J F, Zhang Y Y, Dai Y, Lei X Y, Liao C G, Zhang Z Y, Zhao W, Lu J, Zhang H 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 134303
- [10] AlMutairi A, Zhao Y, Yin D, Yoon Y 2017 *IEEE Electron Device Lett.* **38** 673
- [11] Zhao Y, AlMutairi A, Yoon Y 2017 *IEEE Electron Device Lett.* **38** 1743
- [12] Sahoo N G, Esteves R J, Punetha V D, Pestov D, Arachchige I U, McLeskey J T 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 023507
- [13] Li Y F, Chen Z F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 1148
- [14] Yan J, Cao D, Yang X, Wang J F, Jiang Z T, Jiao Z W, Shu H B 2022 *Appl. Phys. A* **128** 958
- [15] 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
- [16] 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
- [17] Chen Q, Liang L, Potsi G, Wan P, Lu J, Giousis T, Thomou E, Gournis D, Rudolf P, Ye J 2019 *Nano Lett.* **19** 1520
- [18] Qiu J, Wang H, Wang J, Yao X, Meng S, Liu Y 2022 *Phys. Rev. B* **106** 184102
- [19] Zhao J, Zeng H 2016 *RSC Adv.* **6** 28298

- [20] Wang X, Liu G, Liu R F, Luo W W, Sun B Z, Lei X L, Ouyang C Y, Xu B 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082504
- [21] Zeng J C, Liu G, Han Y, Luo W W, Wu M S, Xu B, Ouyang C Y 2021 *ACS Omega* **6** 14639
- [22] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **47** 558
- [23] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **50** 17953
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [27] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [28] Yang W, Cao Y, Han J C, Lin X H, Wang X H, Wei G D, Lv C, Bournel A, Zhao W S 2021 *Nanoscale* **13** 862
- [29] Hu L, Zhao J, Yang J L 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 335302
- [30] Liu L, Ji Y J, Liu L Q 2019 *Bull. Mater. Sci.* **42** 157
- [31] Yang Z H, Liu G, Wu M S, Shi J, Ouyang C Y, Yang S B, Xu B 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 127101 (in Chinese) [杨子豪, 刘刚, 吴木生, 石晶, 欧阳楚英, 杨慎博, 徐波 2023 物理学报 **72** 127101]
- [32] Zhou Y G, Liu K Z, Xiao H Y, Xiang X, Nie J L, Li S A, Huang H, Zu X T 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 3128
- [33] Tong X Y, Fang L, Liu R L 2019 *AIP Adv.* **9** 055324
- [34] Chung Y F, Chang S T 2024 *Nanomaterials* **14** 1420
- [35] Yu D C, Zhang Y, Liu F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245204
- [36] Hosseini M, Elahi M, Pourfath M, Esseni D 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 375104

## Regulation of structural, electronic, and transport properties of single hydrogen vacancy germanane by strain\*

WU Junyu    WAN Jiaqi    SUN Baozhen    WU Musheng    XU Bo    LIU Gang<sup>†</sup>

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

(Received 23 April 2025; revised manuscript received 21 May 2025)

### Abstract

The regulation of the electronic structure and transport properties of single-hydrogen-vacancy germanane by biaxial strain is investigated using first-principles calculations based on density functional theory in this work. The results reveal that the introduction of single-hydrogen-vacancy defect states not only induces P-type doping-like effects in germanane but also triggers off a transition from non-magnetic to ferromagnetic states. Under  $-3\%$  to  $3\%$  biaxial strain, both the structural parameters (bond length, bond angle, and corrugation height) and the bandgap of single-hydrogen-vacancy germanane linearly vary with strain. The P-type doping-like effect disappears at  $\varepsilon = 0.75\%$ , while an N-type doping-like effect appears when strain increases to  $\varepsilon = 2.5\%$ . Mechanism analysis reveals that biaxial strain primarily modulates the energies of the Fermi level, valence band maximum, and conduction band minimum, causing the relative position of defect state energy levels to shift, making them become acceptor or donor energy levels, and producing doping effect changes regulated by biaxial strain. Transport property calculations further demonstrate that the isotropic  $I$ - $V$  characteristics and electron effective mass of single-hydrogen-vacancy germanane can be linearly controlled by biaxial strain, leading to corresponding changes in electron mobility. At  $\varepsilon = 3\%$ , the electrical conductivity and electron mobility of single-hydrogen-vacancy germanane increase significantly to  $3660$  S/cm and  $24252$  cm<sup>2</sup>/(V·s), respectively.

**Keywords:** strain, single hydrogen vacancy, electronic structure, transport properties

**PACS:** 68.35.Gy, 73.63.-b, 74.20.Pq, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250529

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250529

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant Nos. 20224ACB201010, 20232BAB201030, 20232BAB201038, 20242BAB25034) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174162, 12364026, 12464029).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: 721lg@jxnu.edu.cn

## 应变对单氢空位锗烷电子结构和输运性质的调控

吴俊宇 万佳琦 孙宝珍 吴木生 徐波 刘刚

## Regulation of structural, electronic, and transport properties of single hydrogen vacancy germanane by strain

WU Junyu WAN Jiaqi SUN Baozhen WU Musheng XU Bo LIU Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 176801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250529

CSTR: 32037.14.aps.74.20250529

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250529>

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

GaS/Mg(OH)<sub>2</sub>异质结电子结构的第一性原理研究

First-principles study on electronic structure of GaS/Mg(OH)<sub>2</sub> heterostructure

物理学报. 2024, 73(13): 137103 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231979>

氢空位簇调控锗烷的电子结构和分子掺杂

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

物理学报. 2023, 72(12): 127101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230170>

应力调控BlueP/XTe<sub>2</sub> (X = Mo, W)范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/XTe<sub>2</sub> (X = Mo, W) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728>

单层CrI<sub>3</sub>电荷输运性质和光学性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of strain-tunable charge carrier transport properties and optical properties of CrI<sub>3</sub> monolayer

物理学报. 2022, 71(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221019>

应变调控反钙钛矿型Li<sub>3</sub>OCl电子结构和光学性质

Strain-tuned electronic structure and optical properties of anti-perovskite Li<sub>3</sub>OCl

物理学报. 2025, 74(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250588>

双轴应变对单层Janus过渡金属硫族化合物热输运和热电性能的影响

Influence of biaxial strain effects on thermal transport and thermoelectric performance of Janus transition metal dichalcogenide monolayers

物理学报. 2025, 74(13): 137202 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250295>