

## 双轴向应变对单层GeSe气体传感特性的影响

卢群林 杨伟煌 熊飞兵 林海峰 庄芹芹

## Effect of biaxial strain on the gas-sensing of monolayer GeSe

Lu Qun-Lin Yang Wei-Huang Xiong Fei-Bing Lin Hai-Feng Zhuang Qin-Qin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 196801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200539

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200539>

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

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

啾啾相移光纤光栅分布式应变与应变点精确定位传感研究

Phase shift chirped fiber Bragg grating based distributed strain and position sensing

物理学报. 2017, 66(7): 070702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.070702>

各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

合金元素对钢中NbC异质形核影响的第一性原理研究

First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel

物理学报. 2017, 66(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.168101>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

## 双轴向应变对单层 GeSe 气体传感特性的影响\*

卢群林<sup>1)</sup> 杨伟煌<sup>2)†</sup> 熊飞兵<sup>1)</sup> 林海峰<sup>1)</sup> 庄芹芹<sup>1)‡</sup>

1) (厦门理工学院光电与通信工程学院, 福建省光电技术与器件重点实验室, 厦门 361024)

2) (杭州电子科技大学电子信息学院, 智能微传感器与微系统教育部工程研究中心, 杭州 310018)

(2020 年 4 月 11 日收到; 2020 年 5 月 26 日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法, 通过在吸附了  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  等气体分子的单层 GeSe 上施加  $-8\%$ — $8\%$  的双轴向应变, 从微观角度阐明应变对吸附体系电子性质的影响及其内在机理. 计算结果表明, 对于  $CO$ ,  $NH_3$  和  $NO$  气体分子在  $-8\%$ — $8\%$ , 以及  $NO_2$  分子在  $-8\%$ — $6\%$  的双轴向应变范围内, 单层 GeSe 具备成为气体传感器的应用潜力. 较大的压缩应变 ( $-6\%$ — $-8\%$ ) 有助于提高单层 GeSe 对  $CO$  和  $NO$  气体的响应速度和敏感性.

**关键词:** 气体传感, 应变, 单层 GeSe, 第一性原理**PACS:** 68.43.Bc, 73.61.Le, 71.15.Mb, 73.20.At**DOI:** 10.7498/aps.69.20200539

## 1 引言

在许多领域, 例如工业、农业和公共卫生领域, 气体的检测, 尤其是有毒有害气体的检测是十分重要的环节. 一般常规气体传感材料为金属氧化物, 这种材料灵敏度高、价格相对较低, 但是存在稳定性和选择性差、工作温度高 ( $200$ — $500$  °C) 和寿命短等问题<sup>[1]</sup>. 因此, 寻找到具备高灵敏度、安全无毒、价格低廉、节约能源等优点的气体传感材料就显得很有必要. 厚度超薄的二维材料具有高比表面积和弱电子屏蔽性能, 外来吸附物与二维纳米材料基底之间具有很强的相互作用, 使得它们的性质极易受到物理或化学吸附的强烈影响<sup>[2]</sup>. 尽管只吸附单原子层的外来分子, 二维纳米材料的性质也会受到显著影响<sup>[3]</sup>, 使得它们能够应用于传感器件, 如气体传感器. 目前, 由二维材料制成的气体传感器主要为场效应晶体管器件<sup>[4–6]</sup>, 其工作原理是基底

二维材料吸附了气体分子后引起电导率的可逆变化. Schedin 研究组<sup>[6]</sup>报道了微米尺度的石墨烯晶体管可检测到浓度低至  $1 \times 10^{-6}$  的  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  分子, 甚至能够在室温下探测到 1 个  $NO_2$  分子. 基于单层或少层的  $MoS_2$  基场效应晶体管传感器表现出对  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  和三乙胺气体敏感<sup>[7,8]</sup>. III-VI 族化合物如 GaSe 基场效应晶体管气体传感器的应用在实验上实现了<sup>[9]</sup>. 有理论研究表明, 含有纳米颗粒 (比如掺杂、缺陷) 的石墨烯, 能有效增强基底材料的气体吸附能力<sup>[10–13]</sup>. 还有大量报道指出, 通过构成异质结来引入肖特基势垒也能有效提高气体传感器的性能, 例如石墨烯/金属氧化物异质结<sup>[14,15]</sup>、石墨烯/硅异质结<sup>[16–19]</sup>等. 在二维材料上施加应变也能对气体与基底材料之间的电荷转移产生影响<sup>[20,21]</sup>.

二维 IV-VI 族化合物 ( $GeS$ ,  $GeSe$ ,  $SnS$ ,  $SnSe$ ) 稳定性好、蕴藏丰富、价格低廉、对环境无污染, 且可以通过制备不同层数的二维 IV-VI 族化合物来调控它们的能带结构、功函数、电流/电压比、光响

\* 浙江省公益技术应用研究计划项目 (批准号: LGG19F040003)、国家自然科学基金 (批准号: 61704040)、福建省自然科学基金 (批准号: 2016J01684, 2018J01568) 和福建省中青年教师教育科研项目 (批准号: JAT190671) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangwh@hdu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: 2010111008@xmut.edu.cn

应特性等电学和光学性质来实现在不同场景的应用<sup>[22,23]</sup>. 二维锗的硫化物, 尤其 GeSe 是具有约 1.0 eV 的直接和间接带隙的 p 型半导体, 它的单层结构具有直接带隙和很小的载流子有效质量<sup>[24]</sup>, 因而受到了更多关注. 有文献报道指出, 单层 GeSe 有望成为无毒且高效的钠电池和钾电池的阳极材料<sup>[25]</sup>. 基于单层 GeSe 的场效应晶体管在其尺寸小至 8 nm 时仍具有高达  $10^4$  的开关电流比<sup>[26]</sup>. 对于这些在纳米光电器件领域有着出色表现的二维 IV-VI 族化合物, 也吸引了许多国内高校和研究机构的科研机构对它们在气体传感领域的应用开展了广泛的研究. 理论研究方面, 南京理工大学的研究人员通过第一性原理计算推测单层 IV-VI 族化合物具有成为高性能  $\text{SO}_2$  传感器的潜力<sup>[27]</sup>. 重庆大学和南京大学的研究者们分别报道了单层 GeSe 和单层 SnSe 分别适用于制备  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  气体传感器<sup>[28,29]</sup>. 湘潭大学的研究人员则证实了点缺陷对有毒气体 ( $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$ ) 吸附的单层 GeSe 产生了明显的影响<sup>[30]</sup>. 实验方面, 澳大利亚皇家墨尔本理工大学欧建臻课题组<sup>[31]</sup>制成了工作在 120 °C 下的基于  $\text{SnS}_2$  纳米薄片的  $\text{NO}_2$  气体传感器, 且该传感器具有高灵敏度、高选择性和较好的可逆性. GeSe 的纳米薄片已被成功制备并应用于各种纳米器件<sup>[32–34]</sup>. 我们早前的研究发现单层 GeSe 对  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  气体具有一定的敏感性, 并对其相互作用机理进行了深入的分析<sup>[35]</sup>. 众所周知, 应变效应是调节电子性质的一种有效方式. 应变可以理解为施加到材料上的弹性场, 在不同的应变下, 晶体的几何结构由于弹性场和晶体场之间的相互作用而发生改变, 从而引起材料中电子密度分布的改变, 进而导致电子性质的变化. 一些已有的研究表明, 单层 GeSe 在应变调控下具有较强的敏感性, 可出现从直接带隙到间接带隙、从半导体性到金属性的转变<sup>[36]</sup>, 载流子有效质量也发生了改变<sup>[24]</sup>. 于是, 我们对应变对单层 GeSe 气敏特性的影响产生了浓厚的兴趣. 本文通过在气体吸附的单层 GeSe 上施加双轴向应变, 从微观角度了解应变对吸附体系电子性质的影响并阐明其内在机理, 进而为将来制备安全高效的二维材料基气体传感器提供理论依据.

## 2 方法与模型

本文中的总能计算采用基于密度泛函理论

(density functional theory, DFT) 的 VASP 程序包<sup>[37,38]</sup>. 由于在描述分子与二维材料之间的物理键合时, 广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 方法高估了键合时的距离, 同时低估了结合能, 局域密度近似 (local density approximation, LDA) 方法则显得更有优势, 所以本文的交换关联能采用 LDA 方法计算<sup>[39,40]</sup>. 同时必须说明的是, LDA 明显低估了能带带隙, 导致我们计算所得的带隙值往往小于其他人的研究结果, 但我们的研究关注的是不同吸附气体之间和不同应变下的差异以及它们的内在作用机制, 所以这一误差对我们的研究结果和所探讨的问题不会产生影响. 电子-离子相互作用采用投影缀加波赝势法 (projector-augmented wave, PAW) 描述<sup>[41]</sup>. 结构优化和计算时采用截断能为 500 eV 的平面波基组展开, 布里渊区中积分采用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[42]</sup>,  $k$  点取值为  $4 \times 4 \times 1$ , 每个原子的能量和受力的收敛标准分别为  $1 \times 10^{-6}$  eV 和  $0.02$  eV/Å ( $1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$ ). 单层 GeSe 与吸附气体分子之间的电荷转移通过 bader 电荷分析法<sup>[43]</sup>来计算. 对  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$  分子的吸附体系采用非自旋极化计算, 而对  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  吸附体系则采用自旋极化计算.

本文采用  $4 \times 4$  的超晶胞来模拟的单层 GeSe 模型如图 1(a) 所示, 其中包括 32 个 Ge 原子和 32 个 Se 原子, 设置  $c$  方向上真空层的厚度大于 20 Å 以避免单层 GeSe 之间的相互作用. 根据我们早前的计算结果<sup>[35]</sup>, 弛豫后单层 GeSe 晶胞的晶格常数为  $a = 3.92 \text{ Å}$ ,  $b = 4.01 \text{ Å}$ ,  $c = 2.63 \text{ Å}$ . 对于气体分子,  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  的键长分别为 0.767, 0.973, 1.135, 1.024, 1.159, 1.199 Å.  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_2$  的键角分别为  $104.71^\circ$ ,  $107.24^\circ$ ,  $134.05^\circ$ . 在我们所研究的 6 种吸附气体中, 除了  $\text{H}_2$  分子在单层 GeSe 表面上的稳定吸附位为洞位 (H 位) 外, 其余 5 种气体分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ) 均倾向于吸附在表面 Ge 原子顶位 (T1 位) (如图 1(b) 所示).

体系吸附能  $E_a$  定义为

$$E_a = E_{\text{mol+GeSe}} - E_{\text{GeSe}} - E_{\text{mol}}, \quad (1)$$

其中,  $E_{\text{mol+GeSe}}$  为吸附体系的总能量,  $E_{\text{GeSe}}$  为未吸附的单层 GeSe 的能量,  $E_{\text{mol}}$  为单个气体分子的能量.

吸附体系的差分面电荷密度  $\Delta\rho_{\text{mol+GeSe}}$  定义为

$$\Delta\rho_{\text{mol+GeSe}} = \rho_{\text{mol+GeSe}} - \rho_{\text{GeSe}} - \rho_{\text{mol}}, \quad (2)$$



其中,  $\rho_{\text{mol}+\text{GeSe}}$  为吸附体系的总面电荷密度,  $\rho_{\text{GeSe}}$  为未吸附的单层 GeSe 的面电荷密度,  $\rho_{\text{mol}}$  为单个气体分子的面电荷密度.

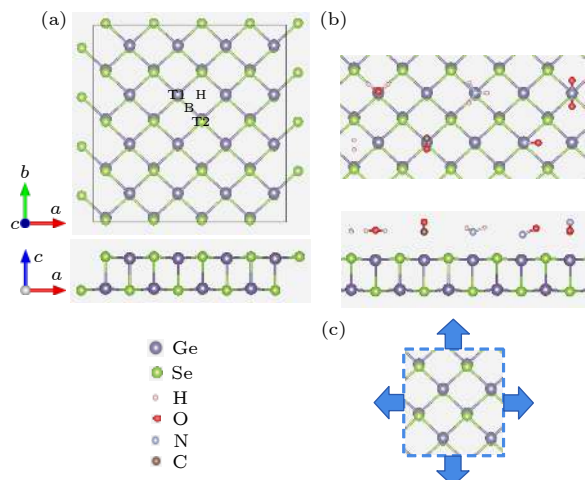


图 1 (a) 一个  $4 \times 4$  单层 GeSe 晶胞的俯视和侧视图; (b) 各气体分子在单层 GeSe 上稳定吸附时的结构示意图, 气体分子从左往右依次为  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ; (c) 在单层 GeSe 的  $ab$  平面上施加双轴向应变示意图

Fig. 1. (a) Top and side views of the pristine monolayer GeSe; (b) the most favorable configurations for  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  adsorbed on monolayer GeSe, respectively; (c) external biaxial strain applied on monolayer GeSe.

### 3 结果与讨论

在单层 GeSe 上施加在  $-8\%$ — $8\%$  范围内的双轴向应变 ( $-8\% \leq \epsilon \leq 8\%$ ) (如图 1(c) 所示), 应变值为负时表示施加压缩应变, 绝对值越大, 压缩应变就越大; 反之, 正的应变值的增大则表示施加了越来越大的拉伸应变. 图 2 展示了在不同双轴应变下单层 GeSe 的能带结构. 施加了双轴应变后, 价带顶 (valence band maximum, VBM) 仍保持在费米能级附近. 在  $2\%$ — $6\%$  的拉伸应变下, 导带底 (conduction band minimum, CBM) 的位置由无应变时的  $X$  点附近改变到  $M$  点附近, 间接带隙变成了直接带隙, 且随着应变增大, CBM 向上移动, 使带隙逐渐增大. 而当压缩应变增大时, CBM 的位置保持在  $X$  点不变, 但却向下移动. 值得注意的是, 当压缩应变增大至接近  $-6\%$  时, 带隙减小到 0, 随后导带和价带便发生了交叠, 呈现出金属性. 综上所述, 单层 GeSe 的能带结构对于双轴应变十分敏感, 在拉伸应变下, 直接带隙可在  $0.90$ — $1.35$  eV 范围内调整, 使单层 GeSe 具有在光电设备中的应

用潜力; 而在足够大的压缩应变下 ( $\epsilon \leq -6\%$ ), 则由半导体变成了金属. 尽管本文计算时所使用的 LDA 比起 GGA 明显低估了带隙, 导致这些结果与报道的文献相比在数值上略有偏小<sup>[36]</sup>, 但二者随应变的变化趋势基本一致. 吸附了  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  等气体分子的单层 GeSe 与未吸附的单层 GeSe 在  $-8\%$ — $8\%$  的双轴向应变下的带隙变化情况如图 3(a) 所示. 可以看出, 计算所得带隙显示出吸附的单层 GeSe 和未吸附的单层 GeSe 具有相似的趋势和取值. 所以, 尽管在  $-8\%$ — $8\%$  这么大的双轴向应变范围内, 吸附气体也几乎没有改变基底单层 GeSe 的带隙.

为了了解应变对吸附体系稳定性和吸附行为的影响, 计算了不同应变下各种气体吸附在单层 GeSe 上的平衡高度、吸附能和电荷转移量. 从图 3(b) 中可以看到, 无论施加压缩应变还是拉伸应变,  $\text{H}_2$  和  $\text{NO}$  分子吸附在单层 GeSe 上的平衡高度都会有所增加, 但是增加的幅度很小 (不超过  $0.09$  Å).  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子吸附的平衡高度则随着应变从  $-8\%$  变化到  $8\%$  呈现出近似线性增大的趋势, 增大的幅度均大约为  $0.30$  Å. 对于  $\text{NO}_2$  分子, 在  $-8\%$ — $4\%$  的应变范围内, 平衡高度都在  $2.40$  Å 左右. 但是当拉伸应力大于  $4\%$  后, 平衡高度值迅速减小, 甚至在  $8\%$  的拉伸应力下, 仅为  $1.83$  Å, 此时, 吸附方式由物理吸附变成了化学吸附, 这将导致  $\text{NO}_2$  难以与基底单层 GeSe 分离, 对气体传感器的解吸附过程十分不利.

各种气体分子在单层 GeSe 上的吸附能随着应变从  $-8\%$  变化到  $8\%$  的计算结果如图 3(c) 所示, 吸附能为负数时说明吸附是稳定的, 值越小则稳定性越好. 从图中可以看出,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  分子的吸附能以一个很小的斜率线性增大.  $\text{NO}$  分子的吸附能也是单调增大, 其中  $-8\%$ — $-4\%$  应变范围内的增大更明显一些. 也就是说, 在  $-8\%$ — $8\%$  的双轴向应变范围内, 施加  $-8\%$  的压缩应变时单层 GeSe 对  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  气体的吸附能力相对最强, 而  $8\%$  的拉伸应变下最弱. 所以, 施加压缩应变有助于提高单层 GeSe 对这些气体的敏感响应速度, 而拉伸应变则有助于缩短气体传感器的恢复时间. 相反地,  $\text{H}_2$  吸附体系的吸附能是线性减小的, 但幅度非常小,  $-8\%$  应变下的吸附能的值仅比  $8\%$  时大  $0.04$  eV. 而  $\text{NO}_2$  分子在单层 GeSe 上的吸附能则呈现出一个抛物线形, 在拉伸应变值为

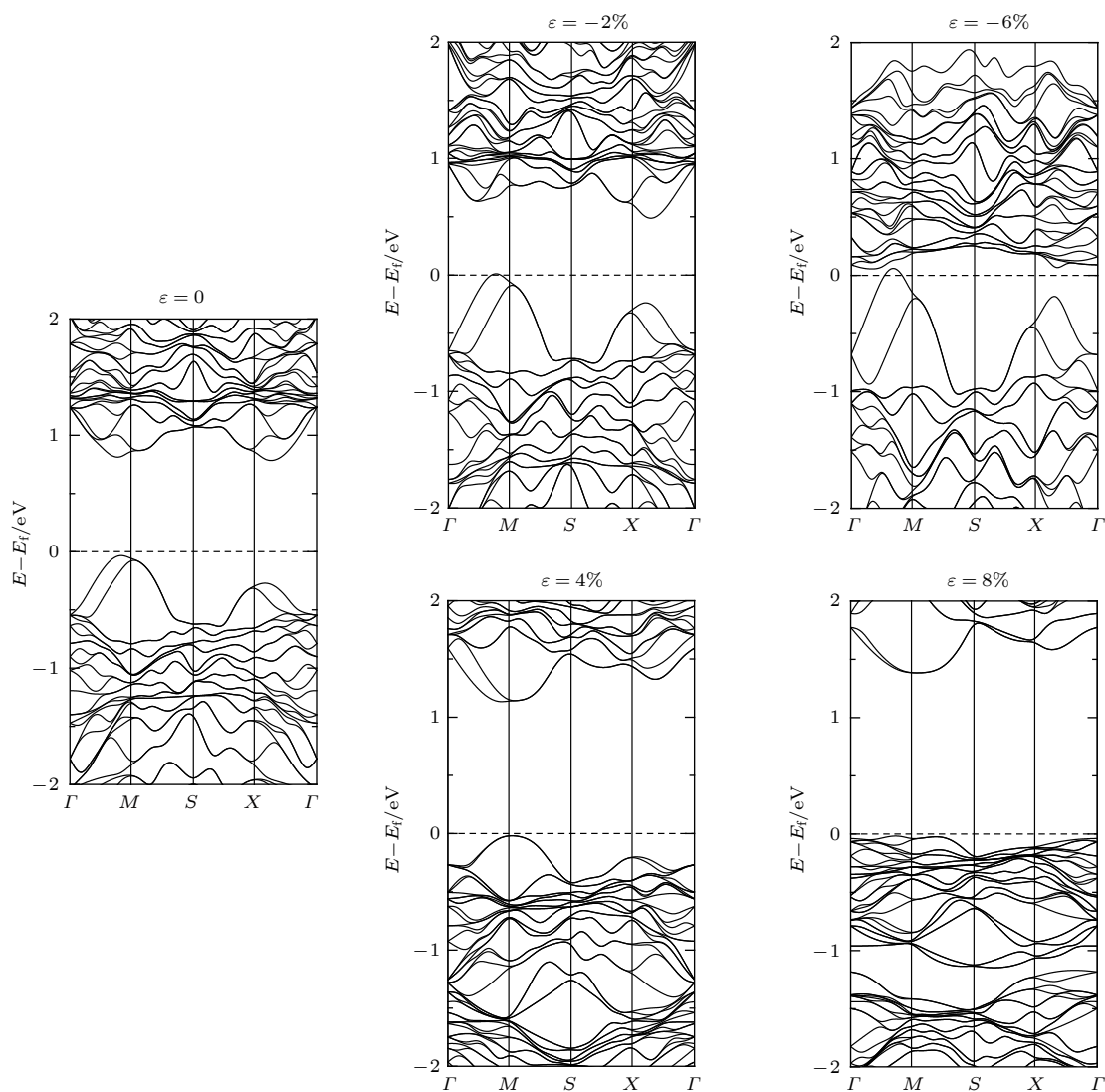


图 2 双轴向应变  $\varepsilon$  为 0, -2%, -6%, 4%, 8% 时单层 GeSe 的能带结构图

Fig. 2. Band structures of pristine monolayer GeSe at the biaxial strain of 0, -2%, -6%, 4% and 8%, respectively.

4% 处为最大值. 值得注意的是, 随着压缩应变的增大, 吸附能显著减小, 在 -8% 的压缩应变下达到最小值 (-2.44 eV), 表现出更强的吸附能力. 尽管如此, 所有气体吸附体系的吸附能都是负数, 说明在 -8%—8% 这么大的双轴应变范围内, 气体分子仍然能够稳定吸附在单层 GeSe 表面上. 所以, 双轴向应变对气体分子在单层 GeSe 上的吸附稳定性没有显著影响, 因此无法采用施加应力的方式促进气体分子的解吸附.

计算所得电荷转移量的变化趋势 (图 3(d)) 显示, 在施加了 -8%—8% 的双轴向应变后,  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  气体分子吸附体系的电荷转移量的变化十分微弱. 而对于  $\text{H}_2\text{O}$  吸附, 在压缩应变值为 -8% 至 -4% 范围内的电荷转移量为正数,  $\text{H}_2\text{O}$  是电荷受

主, 而在其余的 -2%—8% 的应变范围内是负数,  $\text{H}_2\text{O}$  是电荷施主. 但同时可以看到,  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子吸附体系的电荷转移量近似为 0, 也就是说, 它们与基底单层 GeSe 之间的电荷转移可以忽略不计. 所以, 尽管在施加了双轴向应变后, 单层 GeSe 对  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子仍然不敏感, 并不适合作为  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  气体的传感器, 后文将不再对这两个气体进行讨论. 对于 CO 气体吸附, 从基底单层 GeSe 转移到 CO 分子的电荷数随着双轴向应变从 -4% 变化到 8% 以一个很小的斜率线性减少, 而在较大的压缩应变 (-6%—-8%) 下, 电荷转移量有相对较明显的增加. 而 NO 和  $\text{NO}_2$  分子的吸附体系的电荷转移量则呈现出非线性变化趋势. 对于 NO 气体吸附, 电荷转移量在应变为 -8%—2% 范

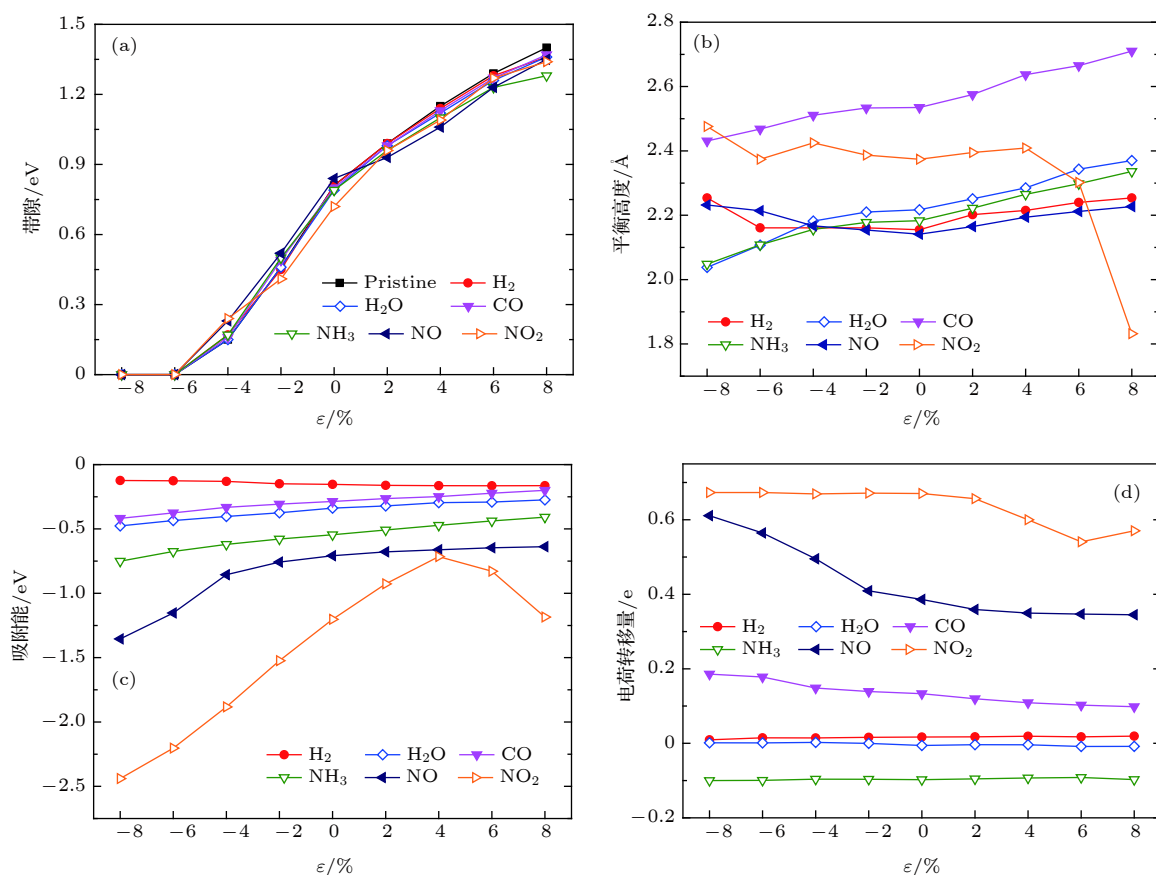


图3 在-8%—8%的双轴向应变范围内,各气体吸附体系的特性与双轴向应变的关系曲线:(a)带隙;(b)平衡高度;(c)吸附能;(d)电荷转移量

Fig. 3. The characteristics of different gas adsorbed systems versus the biaxial strain ranging from -8% to 8%: (a) energy bandgap; (b) equilibrium height; (c) adsorption energy; (d) amount of charge transfer.

围内显著减小,而在2—8%范围内几乎保持不变.完全不同的是,在-8%—2%的双轴向应变范围内,NO<sub>2</sub>吸附体系的电荷转移量几乎不变,而在拉伸应变值为2%—6%范围内,电荷转移量有所减小,但拉伸应变从6%增大到8%后这一数值又反向增大了.这些不同的电荷转移量变化趋势与外加双轴应变的关系可能是由于不同气体分子吸附在单层GeSe上不同的电荷转移机制所导致的.综合前文对气体分子吸附的平衡高度和吸附能计算结果的讨论可以发现,CO, NH<sub>3</sub>, NO气体分子在-8%—8%,以及NO<sub>2</sub>分子在-8%—6%的应变范围内,尽管平衡高度和吸附能有一些变化,但依然没有改变它们在单层GeSe上是物理吸附的本质,使得它们都仍具有一定的吸附或解吸附的概率,同时具有一定数量的电荷转移,所以,单层GeSe具备成为CO、NH<sub>3</sub>、NO和NO<sub>2</sub>气体传感器的应用潜力.必须指出的是,在施加较大的压缩应变(-6%—-8%)时,CO和NO分子吸附体系的电荷转移量出现了

比较显著的增大.由于基于场效应晶体管的气体传感器的工作原理是基底二维材料吸附了气体分子后引起的电导率的可逆变化,所以较大的压缩应变能够有效提高单层GeSe对CO和NO气体的敏感性.这说明与常规半导体气体传感器相比,应变调控型气体传感器可在不改变基底材料的前提下提高对某些气体的敏感性和响应速度;另一方面,应变也可使得某些气体与基底二维材料之间的相互作用明显减弱,可以预见,对于某些敏感气体,在某种应变下可能变得不再敏感,这有助于提高气体传感器的选择性.

因为电荷转移机制是二维材料基气体传感器最主要的工作机制,所以了解气体分子和基底单层GeSe之间的电荷转移机制尤为重要.为了深入研究电荷转移机制和双轴向应变之间的关系,计算了各种气体吸附体系的费米能级,以及单层GeSe的费米能级与气体分子的最高占据分子轨道(the highest occupied molecular orbital, HOMO)和最



低未占分子轨道 (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的关系, 如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看到,  $-6\%$ — $8\%$  范围内的双轴向应变使得未吸附的单层 GeSe 和除 NO 和  $\text{NO}_2$  以外各吸附体系的费米能级从  $-1.2$  eV 左右降低到  $-3.8$  eV 左右, 在较大的压缩应变  $-6\%$  至  $-8\%$  下的值则十分接近. NO 和  $\text{NO}_2$  吸附体系的费米能级在  $-8\%$ — $4\%$  的应变范围内线性减小, 而在较大的拉伸应变下 ( $4\%$ — $8\%$ ) 变化趋势较不明显, 比较特别的是, 此时  $\text{NO}_2$  吸附体系的费米能级反而略有增大.

目前关于不同分子在二维材料上电荷转移机制的理论有两种 [44]: 传统电荷转移理论和轨道杂化理论. 传统理论认为, 当气体分子的 LUMO 比单层 GeSe 的费米能级还低时, 电子从单层 GeSe 流向分子; 反过来, 当分子的 HOMO 比单层 GeSe 的费米能级还高时, 电子则流向单层 GeSe; 然而, 当单层 GeSe 的费米能级位于吸附分子的 LUMO 和 HOMO 之间时, 则不会有电荷转移. 从图 4(b) 中可以看出, 在  $-8\%$ — $8\%$  的双轴向应变范围内, 尽管单层 GeSe 的费米能级有所变化, NO 和  $\text{NO}_2$  分子的 LUMO 始终低于单层 GeSe 的费米能级, 它们作为受主从基底单层 GeSe 获得电子, 电荷转移量为正数. 并且, 随着应变由  $-8\%$  变化到  $8\%$ , 单层 GeSe 的费米能级有所下降, 导致其与分子 LUMO 的能量差也相应减小, 所以电荷转移量呈下降趋势, 这与计算结果基本一致 (见图 3(d)). 对于 CO 分子, 对吸附体系施加压缩应变后, 分子 LUMO 低于单层 GeSe 的费米能级, 电子从单层 GeSe 流

向 CO, 且随着压缩应力的增大, 能量差随之增大, 电荷转移量也有所增大. 然而, 对于  $\text{NH}_3$  吸附体系在  $-8\%$ — $8\%$  的双轴向应变范围内, 以及 CO 吸附体系在  $0\%$ — $8\%$  的拉伸应变下, 单层 GeSe 的费米能级位于气体 LUMO 和 HOMO 之间, 主导的电荷转移机制为轨道杂化理论: 若分子 LUMO 与基底单层 GeSe 轨道的交叠占主导地位, 则气体分子获得电子, 相反地, 若分子 HOMO 与单层 GeSe 的相互作用占主导地位, 则气体分子失去电子. 以 CO 为例, 图 5(a) 和图 5(b) 给出了无应变与  $8\%$  双轴向应变下的差分电荷密度分布. 可以看出, CO 分子的 LUMO 与单层 GeSe 表面 Ge 原子轨道的相互作用占据主导地位, 于是 CO 分子充当电荷受主的角色. 比较图 5(a) 和 (b) 可以看出, 在  $8\%$  拉伸应变下, CO 与基底 GeSe 之间的平衡高度比起无应变时有所增大, 减小了它们之间的相互作用, 进而导致 CO 从单层 GeSe 得到的电子数有所减少. 同理, 随着双轴向应变从  $-8\%$  变化到  $8\%$ ,  $\text{NH}_3$  吸附时的平衡高度略有增大, 弱化了  $\text{NH}_3$  分子 HOMO 与单层 GeSe 之间的轨道杂化, 进而导致了电荷转移量的减小. 值得一提的是, 对于  $\text{NO}_2$  分子吸附, 在较大的拉伸应变 ( $8\%$ ) 下, 平衡高度大幅减小, 发生了化学键合, 加强了  $\text{NO}_2$  与基底单层 GeSe 之间的轨道交叠. 这一推测可从  $6\%$ — $8\%$  拉伸应变下的差分电荷密度分布 (图 5(c) 和图 5(d)) 中得到验证.  $8\%$  拉伸应变下  $\text{NO}_2$  分子中 O 原子与相邻 Ge 原子形成了共价键, 这种强烈的化学键合使得表面 Ge 原子偏离了原来的位置, 气体分子 LUMO

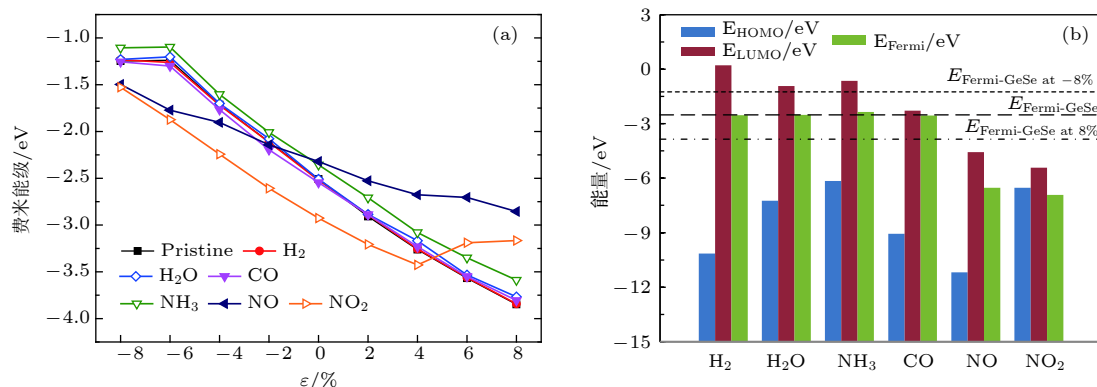


图 4 (a) 各气体分子吸附体系的费米能级与双轴向应变的关系曲线; (b) 单层 GeSe 在  $-8\%$ — $8\%$  双轴向应变范围内的费米能级、气体分子的 HOMO 和 LUMO 以及吸附体系的费米能级

Fig. 4. (a) Fermi-level of different gas adsorbed systems versus the biaxial strain ranging from  $-8\%$  to  $8\%$ ; (b) Fermi-level of pristine monolayer GeSe under the biaxial strain from  $-8\%$  to  $8\%$ , molecular HOMO and LUMO levels and Fermi-levels of the adsorbed systems.

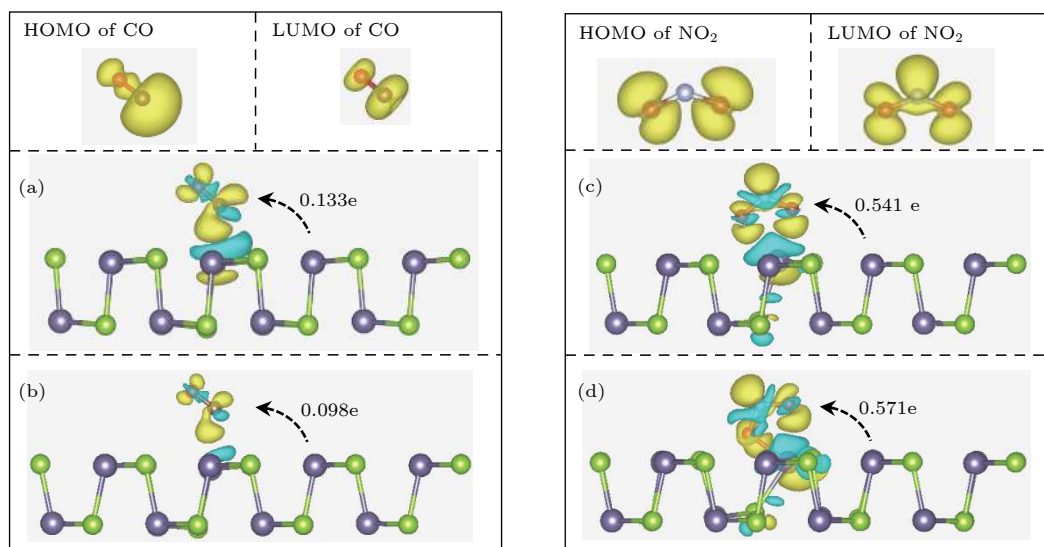


图5 CO分子吸附体系在双轴向应变 (a)  $\varepsilon = 0$  和 (b)  $\varepsilon = 8\%$  下,  $\text{NO}_2$  分子吸附体系在双轴向应变 (c)  $\varepsilon = 6\%$  和 (d)  $\varepsilon = 8\%$  下  $2.0 \times 10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^3$  等能面的差分电荷密度分布图, 其中黄色和蓝色等能面分别表示电子的积聚和耗尽. 图中标出了电荷转移的方向和大小. 插图为单个气体分子的 HOMO 和 LUMO

Fig. 5. Side views of the differential charge densities (DCD) for CO adsorbed system at (a)  $\varepsilon = 0$  and (b)  $\varepsilon = 8\%$ ,  $\text{NO}_2$  adsorbed system at (a)  $\varepsilon = 6\%$  and (b)  $\varepsilon = 8\%$ , respectively. The isosurface is taken as  $2.0 \times 10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^3$ . The electron accumulation (depletion) region on the DCD isosurface is indicated by yellow (blue). The direction (indicated by an arrow) and value of the charge transfer are shown. Insets show the HOMO and LUMO of a single gas molecule.

与单层 GeSe 之间的相互作用比 6% 应变下时明显增强, 进而导致  $\text{NO}_2$  获得的电子有所增加. 所以, 尽管基于传统理论, 随着拉伸应力的增大, 电荷转移量本应随之单调减小, 而在 8% 的拉伸应变处, 由于轨道杂化的作用, 电荷转移量出现了反向增加的现象. 同时, 由于这种增强的相互作用, 吸附能也有所减小. 综合以上讨论, 双轴向应变对电荷转移的影响得到了确认, 且对于不同气体在不同应变下, 有着不同的主导电荷转移机制, 本文所提出的电荷转移机制分析方法也可应用于其他二维材料吸附体系.

## 4 结 论

采用第一性原理计算方法, 研究了-8%—8% 的双轴向应变对吸附了  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  等气体分子的单层 GeSe 电子性质的影响. 结果表明, 对于  $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}$  气体分子在-8%—8%, 以及  $\text{NO}_2$  分子在-8%—6% 的双轴向应变范围内, 单层 GeSe 具备成为气体传感器的应用潜力. 较大的压缩应变 (-6%—-8%) 有助于提高单层 GeSe 对  $\text{CO}$  和  $\text{NO}$  气体的响应速度和敏感性. 与常规半导体气体传感器相比, 应变调控型气体传感

器可在不改变基底材料的基础上改变其气敏特性.  $\text{NH}_3$  吸附体系的主导电荷转移机制为轨道杂化理论, 而  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  气体分子与单层 GeSe 之间的电荷转移在不同的应变下由不同的机制 (传统理论和轨道杂化理论) 主导. 研究结果有助于充分发掘二维 IV-VI 族化合物的气体传感应用潜力, 进而为设计出高性能的二维材料基气体传感器提供理论依据.

## 参考文献

- [1] Korotcenkov G 2007 *Mater. Sci. Eng. B* **139** 1
- [2] Zhang R Q, Li B, Yang J L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 2871
- [3] Rastogi P, Kumar S, Bhowmick S, Agarwal A, Chauhan Y S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 30309
- [4] Pu H H, Rhim S H, Gajdardziksa-Josifovska M, Hirschmugl C J, Weinert M, Chen J H 2014 *RSC Adv.* **4** 47481
- [5] Zhan B B, Li C, Yang J, Jenkins G, Huang W, Dong X C 2014 *Small* **10** 4042
- [6] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [7] Perkins F K, Friedman A L, Cobas E, Campbell P M, Jernigan G G, Jonker B T 2013 *Nano Lett.* **13** 668
- [8] Li H, Yin Z Y, He Q Y, Li H, Huang X, Lu G, Fam D W, Tok A I, Zhang Q, Hua H 2012 *Small* **8** 63
- [9] Yang S X, Yue Q, Cai H, Wu K D, Jiang C B, Tongay S 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 248
- [10] Zhang Y H, Han L F, Xiao Y H, Jia D Z, Guo Z H, Li F 2013 *Comp. Mater. Sci.* **69** 222
- [11] Ma L, Zhang J M, Xu K W, Ji V 2015 *Appl. Surf. Sci.* **343**



121

- [12] Rad A S, Abedini E 2016 *Appl. Surf. Sci.* **360** 1041
- [13] Luo H, Cao Y J, Zhou J, Feng J M, Cao J M, Guo H 2016 *Chem. Phys. Lett.* **643** 27
- [14] Van Quang V, Van Dung N, SyTrong N, Duc Hoa N, Van Duy N, Van Hieu N 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 013107
- [15] Xia Y, Wang J, Xu J L, Li X, Xie D, Xiang L, Komarneni S 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35454
- [16] Kim J, Oh S D, Kim J H, Shin D H, Kim S, Choi S -H 2014 *Sci. Rep.* **4** 5384
- [17] Fattah A, Khatami S, Mayorga-Martinez C C, Medina-Sanchez M, Baptista-Pires L, Merkoci A 2014 *Small* **10** 4193
- [18] Singh A, Uddin M, Sudarshan T, Koley G 2014 *Small* **10** 1555
- [19] Kim H Y, Lee K, McEvoy N, Yim C, Duesberg G S 2013 *Nano Lett.* **13** 2182
- [20] Zhou C J, Zhu H L, Wu Y P, Lin W, Yang W H, Dong L X 2017 *Mater. Chem. Phys.* **198** 49
- [21] Niu C P, Lan T S, Wang D W, Pan J B, Chu J F, Wang C Y, Yuan H, Yang A J, Wang X H, Rong M Z 2020 *Appl. Surf. Sci.* **520** 146257
- [22] Zhao H Q, Mao Y L, Mao X, Shi X, Xu C S, Wang C X, Zhang S M, Zhou D H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704855
- [23] Song X F, Zhou W H, Liu X H, Gu Y, Zhang S L 2017 *Phys. B* **519** 90
- [24] Hu Y H, Zhang S L, Sun S F, Xie M Q, Cai B, Zeng H B 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 122107
- [25] Zhou Y, Zhao M, Chen Z W, Shi Z M, Jiang Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 30290
- [26] Brahma M, Kabiraj A, Saha D, Mahapatra S 2018 *Sci. Rep.* **8** 5993
- [27] Guo S Y, Yuan L, Liu X H, Zhou W H, Song X F, Zhang S L 2017 *Chem. Phys. Lett.* **686** 83
- [28] Liu L, Yang Q, Wang Z P, Ye H Y, Chen X P, Fan X J, Zhang G Q 2018 *Appl. Surf. Sci.* **433** 575
- [29] Wang J, Yang G F, Xue J J, Lei J M, Chen D J, Lu H, Zhang R, Zheng Y D 2018 *IEEE Electron. Device Lett.* **39** 599
- [30] Mao Y L, Long L B, Yuan J M, Zhong J X, Zhao H Q 2018 *Chem. Phys. Lett.* **706** 501
- [31] Ou J Z, Ge W Y, Carey B, Daeneke T, Rotbart A, Shan W, Wang Y C, Fu Z Q, Chrimes A F, Wiodarski W, Russo S P, Li Y X, Kalantar-zadeh K 2015 *ACS Nano* **9** 10313
- [32] Zhou X, Hu X Z, Jin B, Yu J, Liu K L, Li H Q, Zhai T Y 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800478
- [33] Hu Z Y, Ding Y C, Hu X M, Zhou W H, Yu X C, Zhang S L 2019 *Nanotechnology* **30** 252001
- [34] Wang K, Huang D W, Yu L, Feng K, Li L T, Harada T, Ikeda S, Jiang F 2019 *ACS Catal.* **9** 3090
- [35] Zhuang Q Q, Yang W H, Lin W, Dong L X, Zhou C J 2019 *NANO* **14** 1950131
- [36] Zuo B M, Yuan J M, Feng Z, Mao Y L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 113103 (in Chinese) [左博敏, 袁健美, 冯志, 毛宇亮 2019 物理学报 **68** 113103]
- [37] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [38] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [39] Rochefort A, Wuest D 2009 *Langmuir* **25** 210
- [40] Li M M, Zhang J, Li F J, Zhu F X, Zhang M, Zhao X F 2009 *Phys. Status Solidi C* **6** S90
- [41] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [42] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [43] Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [44] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125416

Effect of biaxial strain on the gas-sensing of monolayer GeSe<sup>\*</sup>Lu Qun-Lin<sup>1)</sup> Yang Wei-Huang<sup>2)†</sup> Xiong Fei-Bing<sup>1)</sup>Lin Hai-Feng<sup>1)</sup> Zhuang Qin-Qin<sup>1)‡</sup><sup>1)</sup> (*Fujian Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Devices, School of Opto-electronic and Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China*)<sup>2)</sup> (*Engineering Research Center of Smart Microsensors and Microsystems, Ministry of Education, College of Electronics and Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China*)

( Received 11 April 2020; revised manuscript received 26 May 2020 )

## Abstract

The adsorptions of various gas molecules ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ , and  $NO_2$ ) on monolayer GeSe versus the external biaxial strain in a range of  $-8\%$  to  $8\%$  are investigated by first-principles calculations. The band structures, the equilibrium heights, the adsorption energy, and the amount of charge transfer are determined. The calculated results show that monolayer GeSe changes from indirect-to-direct and semiconducting-to-metallic under a certain biaxial strain. The adsorbed gas molecules hardly change the band gap of monolayer GeSe even under a biaxial strain in the whole range from  $-8\%$  to  $8\%$ . The calculated adsorption energies under different strains reveal that the external biaxial strain has no significant effect on the adsorption stability of the gas molecules on monolayer GeSe, so it seems impossible to promote the desorption of the gas molecules by applying strain. It is found that  $NO_2$  under the biaxial tensile strain of  $8\%$  tends to be bound with the monolayer GeSe by chemical bond which leads to being-difficult-to-desorb. Besides that case, the investigated gas molecules are physisorbed on the GeSe surface and have a certain probability of adsorption and desorption. The charge transfers of  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $NO$  and  $NO_2$  adsorbed systems under the biaxial strain from  $-8\%$  to  $8\%$  change somehow but are still non-negligible, while for  $H_2$  and  $H_2O$ , their charge transfers are too small to be detected by the monolayer-GeSe-based gas-sensor. Thus, due to the moderate adsorption energy and charge transfer, monolayer GeSe can be a promising candidate as a sensor for  $CO$ ,  $NH_3$  and  $NO$  under the biaxial strain from  $-8\%$  to  $8\%$ , and for  $NO_2$  in the range from  $-8\%$  to  $6\%$ . It is worth noting that because of the appropriately lower adsorption energy and bigger charge transfer, a bigger biaxial compressive strain, ranging from  $-6\%$  to  $-8\%$ , can improve the response speed and sensibility to  $CO$  and  $NO$  of monolayer GeSe. Furthermore, the effect of the external biaxial strain on the adsorption stability and the charge transfer are discussed based on the two mechanisms of charge transfers, i.e. the traditional and the orbital mixing charge transfer theory. The charge transfer of  $NH_3$  is governed by mixing the molecular HOMO with the orbital of GeSe, while for  $CO$ ,  $NO$  and  $NO_2$ , their charge transfers are most likely determined by different mechanisms under different external strains, which results in different influences on the charge transfer. The present study would be valuable for fully excavating the gas-sensing potential of the two-dimensional GeSe, and then providing sufficient theoretical basis for designing high performance gas sensors based on two-dimensional materials.

**Keywords:** gas-sensing, strain, monolayer-GeSe, first-principles**PACS:** 68.43.Bc, 73.61.Le, 71.15.Mb, 73.20.At**DOI:** 10.7498/aps.69.20200539

\* Project supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. LGG19F040003), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61704040), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos. 2016J01684, 2018J01568), and the Education and Scientific Research Project for Young and Middle Aged Teachers of Fujian Province, China (Grant No. JAT190671).

† Corresponding author. E-mail: [yangwh@hdu.edu.cn](mailto:yangwh@hdu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [2010111008@xmut.edu.cn](mailto:2010111008@xmut.edu.cn)