

硒化锗纳米片在氧气和丁烷气体中的电导性能

戴芳博 袁健美 许凯燕 郭政 赵洪泉 毛宇亮

Electrical conductivity of germanium selenide nanosheets in oxygen and butane

Dai Fang-Bo Yuan Jian-Mei Xu Kai-Yan Guo Zheng Zhao Hong-Quan Mao Yu-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 178502 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210325

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210325>

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

$n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 非常规铁电性的第一性原理研究

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$)

物理学报. 2021, 70(11): 116302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202142>

NiTi(110)表面氧原子吸附的第一性原理研究

First-principles study on the adsorption of oxygen at NiTi (110) surface

物理学报. 2017, 66(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216801>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 66(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

V掺杂二维 MoS_2 体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS_2

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

Al和O间隙原子对 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 热力学性质影响的第一性原理计算

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of $-\text{Al}_2\text{O}_3$: first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(1): 016103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016103>

硒化锗纳米片在氧气和丁烷气体中的电导性能*

戴芳博¹⁾ 袁健美²⁾ 许凯燕²⁾ 郭政¹⁾ 赵洪泉^{3)†} 毛宇亮^{1)‡}

1) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学数学与计算科学学院, 湘潭 411105)

3) (中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(2021 年 2 月 16 日收到; 2021 年 3 月 30 日收到修改稿)

利用机械剥离和高温减薄方法制备了厚度约为 5 nm 的 GeSe 纳米片, 并通过设计实验装置测试了 GeSe 纳米片在不同浓度氧气 (O_2) 和丁烷 (C_4H_{10}) 气体中的电导性能. 结果表明, 随着氧气浓度的增加, GeSe 纳米片在相同电压下所测得的电流增大, 而在丁烷气体中所测得的电流减小. 通过第一性原理计算发现, O_2 分子从 GeSe 获得电子. 气体浓度越大, P 型半导体 GeSe 主要载流子空穴的浓度也越大, 从而电导率增大. 当 GeSe 吸附丁烷气体时, 随着丁烷气体浓度的增加, 相同电压下电导率减小. 其原因可归结为 GeSe 薄膜器件在加工过程中从空气中吸附了 O_2 分子, 由于薄膜中存在较高密度的 Se 空位, 导致 O_2 的高密度吸附. 从而导致在吸附还原性气体时, 丁烷气体易失电子. 即电子从丁烷气体分子中转移到 GeSe 薄膜表面与空穴中和, 降低了 GeSe 薄膜中的载流子空穴浓度, 从而降低电导率. 本文的研究有助于 GeSe 纳米片在氧气和丁烷气中的光电器件应用.

关键词: GeSe 纳米片, 电导, 气体吸附, 第一性原理

PACS: 85.30.-z, 68.43.-h, 31.15.A-, 31.15.ae

DOI: 10.7498/aps.70.20210325

1 引言

2004 年, 二维材料石墨烯被成功制备^[1], 因其具有优异的性能^[2–7], 从而吸引了广泛研究^[8–14], 并引领了诸多二维材料研究的热潮^[15–17]. 其中二维材料 GeSe 就很引人注目. GeSe 是一种叠层的 P 型半导体, 采用正交结构, 空间群为 *pnma*^[18]. 通过光致发光光谱和第一性原理计算研究, 发现三个原子层厚度以下的 GeSe 具有直接带隙^[19]. 少层的 GeSe 由翘曲的 Ge, Se 原子组成, 呈现出类似扭曲的 NaCl 结构. 在晶体 GeSe 中, 层与层之间为范德瓦耳斯力相互作用. 第一性原理 Perdew-Burke-

Ernzerh (PBE) 计算发现, 单层 GeSe 的带隙约为 1.1 eV^[20,21]. 我们前期的研究发现, 几层厚度的 GeSe 具有从可见光到近红外光的较宽光谱范围^[22]. 几个原子层的二维 GeSe 作为高效光电转换材料, 具有在太阳能电池中应用的前景^[23]. GeSe 晶体层内的强共价键、层间的弱范德瓦耳斯力相互作用, 导致了悬空键和表面态的消除, 使得 GeSe 纳米片具有化学惰性和较强的稳定性^[24]. 第一性原理计算预测二维单层 GeSe 具有五种同分异构体^[25], 其中 α -GeSe 具有最稳定的结构相.

随着对 GeSe 的深入研究, 它不仅被证实在光电应用上具有优异的性能, 在气体探测方面也具有应用前景. 理论研究表明, 单层 GeSe 吸附 NH_3 为

* 湖南省自然科学基金 (批准号: 2019JJ40280)、湖南省重点领域研发计划 (批准号: 2019GK2101)、湖南省学位与研究生教育改革研究项目 (批准号: 2020JGYB097, 2020JGYB098) 和湖南省大学生创新性研究项目 (批准号: S201910530020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqzhao@cigit.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: ylmiao@xtu.edu.cn

不稳定的氢键吸附, 而吸附 SO_2 和 NO_2 气体分子为稳定的化学吸附^[26]. 这是因为 NH_3 分子与 GeSe 之间是氢键结合, 形成表面吸附态, 这种结合非常容易断裂. 而 SO_2 , NO_2 与 GeSe 之间是共价键结合, 且 GeSe 吸附 SO_2 , NO_2 后发生了轨道杂化. 课题组前期通过理论研究发现, 二维 GeSe 中的 Se 原子空位点缺陷可以提高薄膜对 NH_3 , SO_2 等有毒气体吸附的能力^[27], 而目前关于 GeSe 吸附有毒气体的研究仅停留在理论研究阶段. 本文从实验入手, 发展高温减薄方法制备了 GeSe 纳米片, 并探索其吸附氧气和丁烷气的导电性能, 为硒化锗气体探测器的研发提供基础.

2 GeSe 纳米片的气体吸附

2.1 GeSe 纳米片的制备与表征

GeSe 是一种层状结构的材料, 层与层之间存在较弱的范德瓦耳斯相互作用. 由于 GeSe 具有高脆性, 仅通过微机械剥离的方法并不容易获得二维的 GeSe 样品. 为了获得更薄的 GeSe, 本文采用热处理的方法对块体 GeSe 进行真空高温减薄. 把通过机械剥离方法初步获得的 GeSe 样品放置在压强为 5×10^{-4} Pa 的管式加热炉中进行高温加热减薄. 为了探索更好的减薄效果, 利用管式加热炉, 分别设置了 320, 330, 340 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 四个温度下对 GeSe 样品进行高温减薄. 在高温减薄过后, 采用了原子力显微镜、热场发射扫描电子显微镜、激光共聚焦拉曼光谱仪、光致发光光谱仪等实验仪器, 对相应的样品进行了一系列表征与观察.

图 1(a) 为减薄温度在 340 $^{\circ}\text{C}$ 下获得的样品原子力显微镜表征图, 其中插入的绿线为高度图. 从图 1(a) 可知, 减薄后的 GeSe 平均厚度为 5 nm 左右. 本文测得的厚度与之前对少层乃至单层 GeSe 的报道相符合^[22]. 选取 532 nm 的激光器作为拉曼散射光源来激发不同温度下减薄后的 GeSe. 获得的 GeSe 样品的拉曼光谱在约 81, 150, 187 cm^{-1} 处有三个拉曼峰位, 与之前经相对较低温度处理过的二维 GeSe 结果比较^[22], 三处拉曼峰仅有 1 cm^{-1} 的红移. 在拉曼峰强度方面, 经 340 $^{\circ}\text{C}$ 高温减薄后的拉曼峰强度明显减弱. 这说明经热处理减薄之后的 GeSe 薄膜并没有发生化学变化, 即拉曼特征峰位可作为识别 GeSe 物质的有效参数. 另外, 采用波长为 532 nm 激光去激发 GeSe, 得到

其光致发光光谱图, 如图 1(b) 所示. 在光致发光光谱中, GeSe 薄膜主要的四个峰位波长分别约为 589, 655, 737 和 830 nm. 随着波长的增加, 峰的强度也逐步下降. 还发现当高温减薄温度为 340 $^{\circ}\text{C}$ 时, 其光致发光光谱最强.

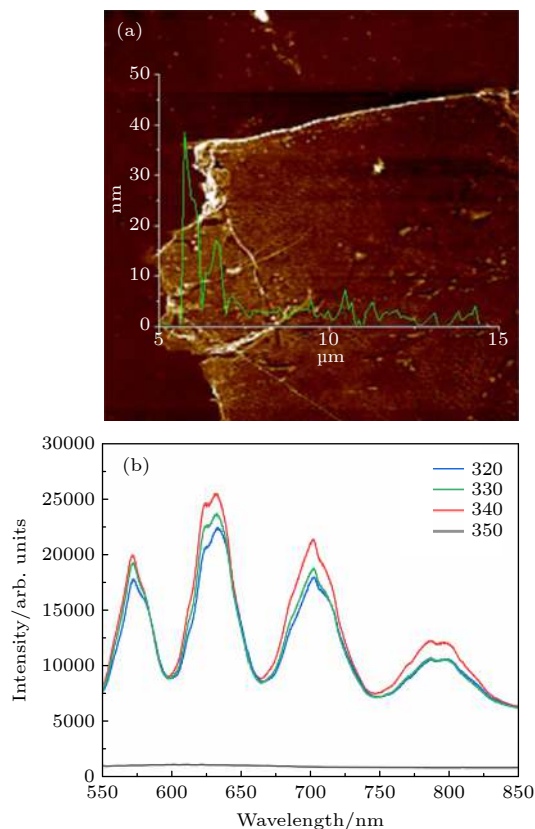


图 1 (a) 原子力显微镜表征图 (在图像中插入的绿线显示了减薄后 GeSe 的厚度); (b) 光致发光光谱图

Fig. 1. (a) Atomic force microscope characterization (the green line inserted in the image shows the thickness of germanium selenide after thinning); (b) photoluminescence spectrum.

2.2 GeSe 纳米片吸附气体的实验设计

通过匀胶、激光直写、显影、电极蒸镀等微纳加工工艺, 将 GeSe 纳米片制作成双电极器件, 测试了 GeSe 纳米片器件在吸附不同浓度氧气和丁烷气体情况下的 I - V 曲线. 图 2(a) 为自制实验气体腔示意原理图, 把气体腔密封针阀接口处接好导线, 用导线连接腔体内外, 并用免钉强力胶密封好该接口处; 然后把器件固定在定制的 pcb 电路板上, 且采用点焊的方法联通器件电极与 pcb 板上相应的金属触点, 再从金属触点通过电烙铁锡焊的方式接出导线. 接出的导线连接气体腔接口处腔内侧的导线. 这样可以在真空的状态下, 通过使用半导

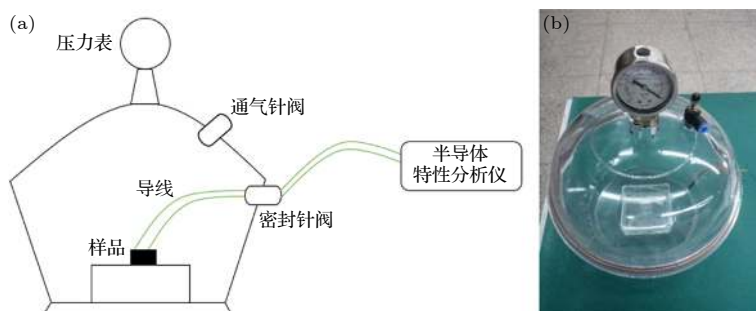


图2 自制实验气体腔 (a) 原理图; (b) 实物图

Fig. 2. Self-made experimental gas chamber: (a) Schematic diagram; (b) physical diagram.

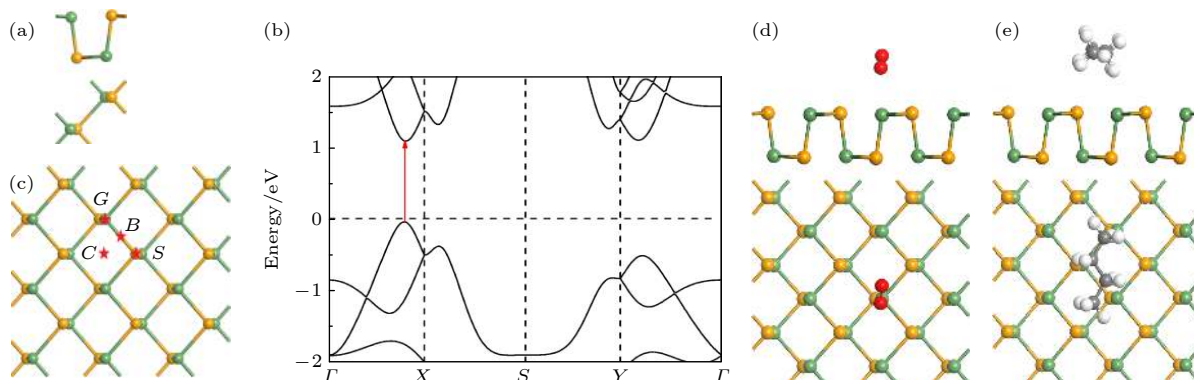


图3 (a) GeSe 单胞的结构; (b) GeSe 单层的能带结构; (c) GeSe 上吸附位点 G 点, S 点, C 点和 B 点的示意图; (d) GeSe 吸附氧气最稳定的吸附结构示意图 (侧视图与俯视图); (e) GeSe 吸附丁烷最稳定的吸附结构示意图 (侧视图与俯视图). 黄色, 绿色, 红色, 黑色和白色的球分别代表着 Se, Ge, O, C 和 H 原子

Fig. 3. (a) Optimized structure of GeSe monolayer; (b) band structures of GeSe monolayer; (c) considered positions for gas molecules adsorption: G site, S site, C site and B site on GeSe monolayer, respectively; (d) obtained stable adsorption configuration (side and top view) for O_2 on GeSe monolayer; (e) obtained stable adsorption configuration (side and top view) for C_4H_{10} on GeSe monolayer. The yellow, green, red, black and white balls denote Se, Ge, O, C and H atoms, respectively.

体特性分析仪连接腔外侧的导线, 来测试腔内的 GeSe 器件电学性能. 采用 Keithley4200 SCS 半导体特性分析仪对 GeSe 器件吸附气体进行了电学测试.

2.3 第一性原理方法和计算模型

涉及的计算研究采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法, 使用 VASP 软件包 [28] 开展二维 GeSe 吸附氧气和丁烷气体计算. 电子-电子交换关联作用运用广义梯度近似 (GGA) [29,30] 中的 PBE 赝势 [31]. 电子-离子之间的交换电位相互作用为 PAW 方法 [32]. 能量的计算精度为 1.0×10^{-5} eV, 平面波截断能为 450 eV. 布里渊区积分基于 Monkhorst-Pack 方法 [33], K 点设置为 $9 \times 9 \times 1$. 每个原子上的作用力收敛标准为小于 0.01 eV/Å. 范德瓦耳斯力 (vdW) 修正采用 DFT-D3 函数 [34], 来描述气体分

子与单层 GeSe 超胞之间微弱的范德瓦耳斯力作用. 图 3(a) 给出了 GeSe 单胞结构的侧视图和俯视图, 其中 Ge—Se 键长为 2.53 Å. 图 3(b) 为其能带图, 带隙值为 1.12 eV. 晶格常数为 $a_0 = 4.25$ Å, $b_0 = 3.99$ Å, 沿 Z 轴方向 20 Å 的真空层确保相邻吸附体系之间无相互作用. 图 3(d) 和图 3(e) 分别为吸附 O_2 的侧视图与俯视图以及吸附 C_4H_{10} 的侧视图与俯视图.

选用包含有 18 个 Ge 原子和 18 个 Se 原子的单层 $3 \times 3 \times 1$ 的 GeSe 超胞, 如图 3(c) 所示. 主要考虑了两种不同气体分子, 即氧气 (O_2) 和丁烷气体 (C_4H_{10}) 的吸附. 对于气体分子在基底上的吸附, 根据吸附能来衡量其稳定性, 公式为 $E_{ad} = E_{sub+gas} - E_{sub} - E_{gas}$. 这里 $E_{sub+gas}$, E_{sub} 和 E_{gas} 分别表示为吸附体系的总能、二维 GeSe 基底的总能和气体分子的总能. 如图 3(c) 所示, 气体分子 (O_2 和 C_4H_{10}) 在基底上吸附的三个高对称性位点,

分别命名为顶位 (气体分子位于 Ge 原子顶位 G 处和 Se 原子顶位 S 处), 桥位 (气体分子位于 B 处) 和中心位 (气体分子位于 C 处). 为了研究二维单层 GeSe 对不同的气体分子 (O_2 和 C_4H_{10}) 的吸附作用, 计算了不同吸附位置的吸附能. 最终确定吸附能最低的结构进行电荷转移和电子局域函数等计算.

3 结果讨论

首先把制作好的 GeSe 气体传感器件放置在真空罐中, 采用机械泵抽取真空. 在真空状态下, 首先测试了器件的电学性能, 再通过罐体上另一通气针阀接口, 缓慢通入适量氧气. 通过多次测试, 从图 4(a) 可以明显观察到, 当 GeSe 器件在真空环境时, 其电流是最弱小的, 电导率相对最差. 以自制实验气体腔上的真空压力表示数为标准, 压力表的示数会随着气体容量的变化而变化. 当缓慢通入一定量的氧气, 在氧气浓度为 18% 时, 其电导率有所增强, 当氧气浓度为 98% 时, 其电导率达到最大. 这符合预期目标, 即具有氧化性的氧气分子被吸附在 GeSe 纳米片表面时, 氧气分子从 GeSe 表面得到电子, 使得 GeSe 的主要载流子空穴浓度增加, 从而提高 GeSe 器件的电导率.

与此同时, 通过同样的自制实验气体腔, 测试了 GeSe 气体传感器件在丁烷气体中的电学特性. 图 4(b) 为 GeSe 器件在通入不同量的丁烷气体后, 在不同丁烷气体浓度情况下的 I - V 特性曲线图. 测试结果表明, 在相同电压下, 当丁烷气体浓度增大时, 电流随之减小. 由于丁烷气体属于还原性气体,

当丁烷气体分子吸附在 GeSe 表面时, 气体分子易失去电子. 这部分电子被转移到 GeSe 表面. GeSe 为 P 型半导体, 多数载流子为空穴, 这部分从气体分子转移到 GeSe 表面的自由电子, 中和了 GeSe 的多数载流子空穴, 从而降低了 GeSe 薄膜中的多数载流子空穴的浓度, 导致其电导率降低. 在图 4(b) 中, 观察到电导率最高的是 GeSe 器件在空气中的测试, 其次是 GeSe 在真空状态下的测试. 这符合 P 型半导体在氧化性气体和还原性气体中得失电子的电导率理论变化的预期.

为了进一步分析 GeSe 纳米片吸附气体分子的机理, 开展了第一性原理计算. 图 3(d) 和图 3(e) 分别为吸附 O_2 的侧视图与俯视图以及吸附 C_4H_{10} 的侧视图与俯视图. 结合表 1 可知, 吸附能分别为 -4.555 与 -4.865 eV. 说明两种吸附体系都具有一定的稳定性, 且 C_4H_{10} 的吸附能相比 O_2 更小, 这与它的层间距相比 O_2 更小相对应. 从电子转移来看, O_2 分子得到了 $0.262e$, 远大于 C_4H_{10} 得到的 $0.022e$, 以此可以推测 GeSe 吸附 O_2 是共价键吸附, 而 GeSe 吸附 C_4H_{10} 是非常脆弱的氢键吸附. 从优化的结构中也可以看出, 由于 O 原子与 Ge 原子形成了化学键, 导致在吸附 O_2 的体系中, O_2 分子出现了 0.721 \AA 的翘曲高度, 而吸附 C_4H_{10} 的体系分子结构几乎没有变化. 对于 C_4H_{10} 的吸附, 虽然计算结果显示 C_4H_{10} 仍然具有 $0.022e$ 的得电子能力, 但第一性原理计算为单层 GeSe 吸附气体的情况. 而实际上, 实验所用的热处理减薄后的 GeSe 层厚仍然有 5 nm 左右的平均厚度, 且在真空热处理减薄中导致薄膜存在较多的 Se 空位^[15]. 层厚的增加会降低表面吸附态对 GeSe 器件

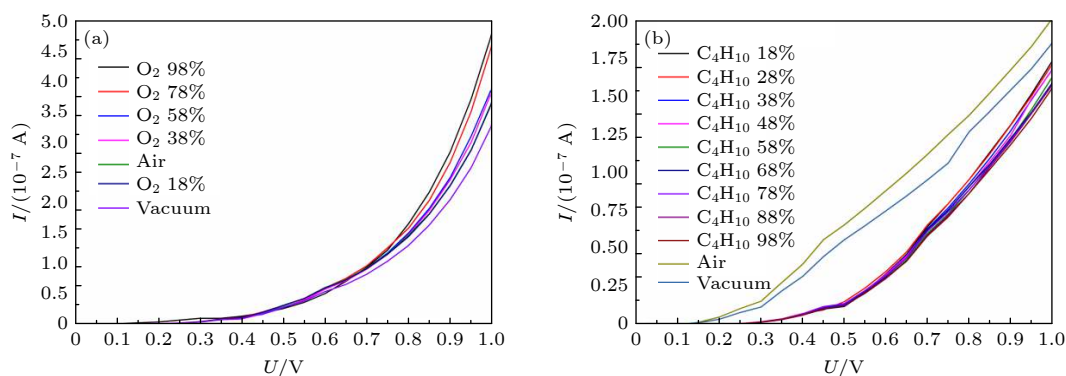


图 4 (a) GeSe 纳米片吸附不同浓度的氧气时电压-电流特性曲线; (b) GeSe 纳米片吸附不同浓度的丁烷气时电压-电流特性曲线

Fig. 4. (a) Voltage-current characteristic curve when germanium selenide device adsorbs different concentrations of oxygen; (b) voltage-current characteristic curve when germanium selenide device adsorbs different concentrations of butane gas.

的 I - V 特性的影响. 而 Se 空位的出现会极大地降低 GeSe 薄膜的表面惰性, 提高对气体的吸附性. 由于实验条件所限, 无法为器件工艺和测试过程提供全真空保护, GeSe 薄膜器件加工过程中, 经常会暴露在空气中, 期间会吸附空气中的 O_2 . 理想状况下, Ge 的电负性略低于 H. 但当存在大量 Se 空位的 GeSe 表面吸附了 O_2 气体分子之后, 提高了 GeSe 薄膜从 C_4H_{10} 气体分子中获得电子的能力. 而且, Se 空位的密度越大, GeSe 吸附 O_2 气体分子的能力就越强, 表面吸附的 O_2 气体分子的密度就越大, GeSe 薄膜从 C_4H_{10} 气体分子中获得电子的能力就越强. 因此, 在理想状况下 (理想的 GeSe 单原子层, 没有任何 Se 空位缺陷存在, 器件制备过程为真空), 本文的计算结果表明, GeSe 仍然具有微弱的从 C_4H_{10} 中获取电子的能力. 但实际层厚、Se 空位的出现、表面吸附 O_2 气体分子等复杂情况的出现, 导致了结果与理论计算预测有差别.

表 1 吸附能 (E_a), GeSe 与气体分子之间的电荷转移量 (ρ) 以及它们之间的最近距离 (d)

Table 1. Calculated adsorption energy (E_a), the charge transfer (ρ) between gas molecules and monolayer GeSe, and the nearest distance (d) between them.

Gas molecule	E_a /eV	d /Å	ρ /e	style
O_2	-4.555	2.687	0.262	acceptor
C_4H_{10}	-4.865	2.404	0.022	acceptor

图 5 为 GeSe 吸附体系的差分电荷密度图以及电子局域函数图. 图 5(a) 为 GeSe 吸附氧气的差分电荷密度图, 发现电荷从基底 GeSe 向 O_2 分子转移. 图 5(b) 为 GeSe 吸附丁烷的差分电荷密度图, 发现 C_4H_{10} 气体分子与 GeSe 之间几乎没有电荷转移. 为了进一步确认 Ge 原子和氧原子之间的结合方式, 图 5(c) 和图 5(d) 分别给出了 O_2 分子和 C_4H_{10} 分子吸附在二维 GeSe 上的电子局域函数 (ELF) 图. ELF 图中的局域程度用刻度值来显示, 其值一般在 0—1.00 之间. 1.0 和 0.50 的取值分别对应体系完全局域化和电子完全离域, 而 0 则表示电荷密度非常低, 几乎可以忽略不计 [35]. 从图 5(c) 可以看出, O_2 分子与 GeSe 基底之间的 ELF 值为 0.2 左右, 因此离子键在 O_2 分子与 GeSe 基底之间形成. 而 C_4H_{10} 分子与 GeSe 基底之间的 ELF 值为 0, 说明它们之间仅存在极弱的范德瓦耳斯力相互作用.

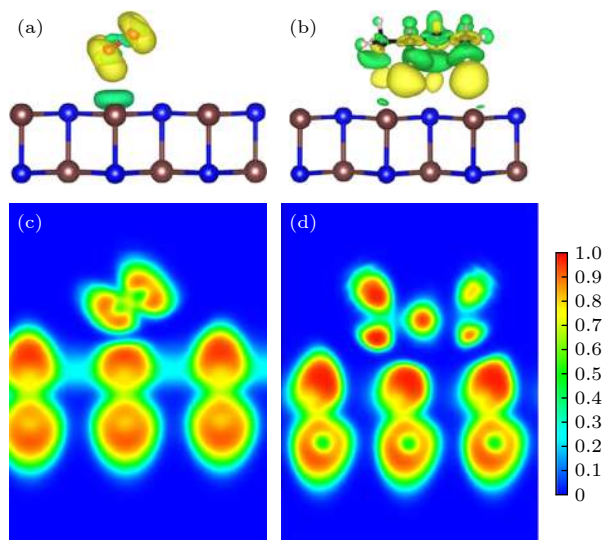


图 5 GeSe 吸附 (a) 氧气和 (b) 丁烷的差分电荷密度图, 等值面分别取 0.01 和 $0.0009 e/A^3$. 其中蓝色原子为硒原子, 棕色原子为锗原子, 红色为氧原子, 黑色为碳原子, 粉色为氢原子; 黄色部分表示得到电子, 绿色部分表示失去电子. GeSe 吸附 (c) 氧气和 (d) 丁烷的电子局域图, 左边是 ELF (e/A^3) 的参考值

Fig. 5. Charge density difference for the configurations of (a) O_2 and (b) C_4H_{10} on GeSe monolayer. The plotted isosurface is $0.01 e/A^3$ and $0.0009 e/A^3$, respectively. Blue atoms are selenium atoms, brown atoms are germanium atoms, red are oxygen atoms, black are carbon atoms, and pink are hydrogen atoms. In the differential charge density graph, the yellow part indicates the gain of electrons, and the green part indicates the loss of electrons. Electron localization function (ELF) for configurations of (c) O_2 and (d) C_4H_{10} adsorbed on GeSe monolayer, respectively. The ELF value is listed at the left side with a unit of e/A^3 .

4 结 论

本文在 SiO_2/Si 衬底上通过机械剥离的方法制备了 GeSe 样品, 成功优化了高温减薄 GeSe 的实验方法. 经过 $340^\circ C$ 高温减薄 GeSe, 获得了厚度约为 5 nm 的 GeSe 纳米片. 通过设计自制实验气体腔, 分别测试了 GeSe 纳米片在丁烷气体和氧气气体氛围下的电压-电流特性. 研究表明, 当 GeSe 薄膜吸附氧气时, 随着氧气浓度的增加, 其电导率随之增大. 这说明当 P 型半导体吸附氧化性气体时, 气体作为氧化剂, 易从 GeSe 表面得到电子, 从而增大半导体载流子空穴浓度, 提高其电导率. 当 GeSe 吸附丁烷气体时, 随着丁烷气体浓度的增加, 其电导率减小, 该实验结果与计算预测结果有差别. 其原因可归结为 GeSe 薄膜器件加工过程在空气中吸附了 O_2 分子, 由于薄膜中存在较高

密度的 Se 空位, 导致 O₂ 的高密度吸附. 从而导致在吸附还原性气体时, 丁烷气体易失电子. 即电子从丁烷气体分子中转移到 GeSe 薄膜表面与空穴中和, 降低了 GeSe 薄膜中的载流子空穴浓度, 从而降低电导率. 本文的研究有助于探索 GeSe 半导体纳米片材料在气体氛围中的光电器件应用.

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] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [3] Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramanian A 2014 *Nat. Photonics* **8** 899
- [4] Jing Y, Zhang X, Zhou Z 2016 *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **6** 5
- [5] Mao Y L, Stocks G M, Zhong J X 2010 *New J. Phys.* **12** 033046
- [6] Xu C S, Yuan J M, Wang D D, Mao Y L 2018 *Mater. Res. Express* **6** 036305
- [7] Mao Y L, Zhong J X 2008 *Nanotechnology* **19** 205708
- [8] Salvo P, Melai B, Calisi N, Paoletti C, Bellagambi F G, Kirchhain A, Trivella M G, Fuoco R, Francesco F D 2017 *Sens. Actuators, B* **256** 976
- [9] Chu K, Wang X H, Li Y B, Huang D J, Geng Z R, Zhao X L, Liu H, Zhuang H 2018 *Mater. Des.* **140** 85
- [10] Prashantha K, Roger F 2017 *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **54** 24
- [11] Zhang C, Man B Y, Yang C, Jiang S Z, Liu M H, Chen C S, Xu S C, Sun Z C, Gao X G, Chen X F 2013 *Nanotechnology* **24** 395603
- [12] Sun Z C, Yang C, Liu M, Chen C S, Xu S C, Zhang C, Man B Y 2014 *Appl. Surf. Sci.* **315** 368
- [13] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia YY, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [14] Foo M E, Gopinath S C B 2017 *Biomed. Pharmacother.* **94** 354
- [15] Mao Y L, Mao X, Zhao H Q, Zhang N D, Shi X, Yuan J M 2018 *Sci. Rep.* **8** 17671
- [16] Hu Y W, Long L B, Mao Y L, Zhong J X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **442** 390
- [17] Zhang S L, Xie M Q, Li F Y, Yan Z, Li Y F, Kan E, Liu W, Chen Z F, Zeng H B 2016 *Angew. Chem.* **55** 1666
- [18] Dutta S N, Jeffrey G A 1965 *Inorg. Chem.* **4** 1363
- [19] Mao Y L, Xu C S, Yuan J M, Zhao H Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6929
- [20] Vaughn I D D, Patel R J, Hickner M A, Schaak R E 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15170
- [21] Mao Y L, Guo G, Yuan J M, Zhong J X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **464** 236
- [22] Zhao H Q, Mao Y L, Mao X, Shi X, X C S, Wang C X, Zhang S M, Zhou D H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704855
- [23] Shi G S, Kioupakis E 2015 *Nano Lett.* **15** 6926
- [24] Xue D J, Tan J H, Hu J S, Hu W P, Guo Y G, Wan L J 2012 *Adv. Mater.* **24** 4528
- [25] Zhang S L, Liu S G, Huang S P, Cai B, Xie M Q, Qu L H, Zou Y S, Hu Z Y, Yu X C, Zeng H B 2015 *Sci. China Mater.* **58** 929
- [26] Liu L, Yang Q, Ye H Y, Chen X P, Zhang G Q 2017 *International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems* Dresden, Germany, May 2–5, 2017 p1
- [27] Mao Y L, Long L B, Yuan J M, Zhong J X, Zhao H Q 2018 *Chem. Phys. Lett.* **706** 501
- [28] Kresse G, Joubert D P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Ceperley D M, Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [31] Matthias E, Gustavo E S 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5029
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Fei R X, Li W B, Li J, Yang L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 173104
- [34] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [35] Savin A, Nesper R, Wengert S, Fassler T F 1997 *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** 1808

Electrical conductivity of germanium selenide nanosheets in oxygen and butane*

Dai Fang-Bo¹⁾ Yuan Jian-Mei²⁾ Xu Kai-Yan²⁾ Guo Zheng¹⁾
Zhao Hong-Quan^{3)†} Mao Yu-Liang^{1)‡}

¹⁾ (School of Physics and Optoelectronic, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

²⁾ (School of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

³⁾ (Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

(Received 16 February 2021; revised manuscript received 30 March 2021)

Abstract

As a type of two-dimensional (2D) semiconductor material, 2D germanium selenide (GeSe) exhibits excellent optoelectronic properties, and has potential applications in optoelectronic devices. The GeSe is a layered material with weak van der Waals interaction. Because of the high brittleness of GeSe, it is not easy to obtain 2D GeSe samples only by mechanical peeling technique. In order to obtain a thinner GeSe sheet, we use heat treatment to thin the bulk GeSe at a high temperature in vacuum. The GeSe samples obtained by mechanical peeling are placed in a tubular furnace with a pressure of 5×10^{-4} Pa for high temperature heating and thinning. In order to explore the better thinning effect, we set four temperatures to be at 320, 330, 340 and 350 °C, respectively. After high temperature thinning, the samples are characterized and observed by atomic force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM), Raman spectrometer and photoluminescence (PL) spectrometer. From the above experiments, the GeSe nanosheet with a thickness of about 5 nm is prepared by mechanical peeling and high temperature thinning technology. Then, the electrical conductivities of GeSe nanosheets in oxygen (O₂) and butane (C₄H₁₀) with different concentrations are evaluated by our designed experimental device. The results show that with the increase of oxygen concentration, the electrical conductivity of GeSe nanosheets increases. When the GeSe nanosheet is in butane gas, its conductivity under the same voltage decreases with the increase of the concentration of butane gas. In order to further analyze the mechanism of gas adsorption on GeSe nanosheets, we carry out the first-principles calculations. Our calculation results show that the adsorption energy of GeSe nanosheets for oxygen and butane is -4.555 eV and -4.865 eV, respectively. It is shown that both adsorption systems have a certain stability. The adsorption energy of C₄H₁₀ is smaller than that of O₂, which corresponds to the smaller layer spacing of C₄H₁₀ than that of O₂ on GeSe surface. From Bader analysis, it is shown that 0.262e is transferred from the surface of GeSe nanosheet to O₂ molecule, which is much larger than 0.022e transferred from GeSe to C₄H₁₀ molecule. It can be inferred that the bond formed between GeSe and O₂ molecule is covalent bond, while GeSe adsorption C₄H₁₀ is very fragile hydrogen bond adsorption. In an ideal condition (single atomic GeSe layer, no Se vacancy, and the device preparation process is vacuum), our calculation results show that C₄H₁₀ still has a weak ability to obtain electrons from the GeSe nanosheet. However, the complex conditions such as the actual layer thickness, the

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2019JJ40280), the Research and Development Project of Key Field of Hunan Province, China (Grant No. 2019GK2101), the Innovation Project of Degree and Postgraduate of Hunan Province, China (Grant Nos. 2020JGYB097, 2020JGYB098), and the Innovative Research Program for College Students of Hunan Province, China (Grant No. S201910530020).

† Corresponding author. E-mail: hqzhao@cigit.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ylmao@xtu.edu.cn

appearance of Se vacancy and the adsorption of O₂ molecules on the surface leads to the difference between the experimental results and the theoretical calculations, which can be attributed to the adsorption of O₂ molecules on the GeSe surface from the air during the processing of GeSe thinning and device fabrication. Owing to the high density of Se vacancies in the thin film, the high density of O₂ adsorption is caused. Thus, butane gas is easy to lose electrons on the GeSe surface due to the O₂ adsorption. In other words, electrons are transferred from butane gas molecules to the surface of GeSe film and neutralized with holes, which reduces the concentration of carriers and the concentration of holes in GeSe film, thus reducing the conductivity. Our research will contribute to the application of GeSe nanosheets in optoelectronic devices at the atmosphere of oxygen and butane.

Keywords: GeSe nanosheet, electrical conductance, gas adsorption, first-principle

PACS: 85.30.-z, 68.43.-h, 31.15.A-, 31.15.ae

DOI: [10.7498/aps.70.20210325](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210325)