

应变对2D-GeC电子结构的影响

许丽华

上海理工大学理学院, 上海

收稿日期: 2024年12月23日; 录用日期: 2025年2月19日; 发布日期: 2025年2月28日

摘要

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 我们深入探索了石墨烯, 锗烯以及二维类石墨烯碳化锗(2D-GeC)这一新兴材料的电子结构。我们具体分析了这三者材料的电子结构, 能带性质以及电子态密度。基于密度泛函理论的第一性原理计算, 发现单层GeC展现出了独特的直接带隙特性, 其直接带隙宽度被精确计算为2.21 eV。通过单层面内应变, 发现单层GeC具有可调节的能带结构。研究结果表明, 二维GeC可能是光电子学(如发光二极管、光电二极管和太阳能电池)的理想候选材料。

关键词

二维材料, 密度泛函理论, 第一性原理, 能带结构

The Influence of Strain on the Electronic Structure of 2D-GeC

Lihua Xu

School of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Dec. 23rd, 2024; accepted: Feb. 19th, 2025; published: Feb. 28th, 2025

Abstract

Using first-principles calculation methods based on density functional theory, we conducted an in-depth exploration of the electronic structures of graphene, germanene, and the emerging material of two-dimensional graphene-like germanium carbide (2D-GeC). We specifically analyzed the electronic structures, band properties, and electron density of states for these three materials. Based on first-principles calculations within the framework of density functional theory, we found that monolayer GeC exhibits unique direct bandgap characteristics, with its direct bandgap width precisely calculated to be 2.21 eV. Through the application of in-plane strain to the monolayer, we discovered that monolayer GeC possesses tunable band structures. The research results indicate that

two-dimensional GeC may be an ideal candidate material for optoelectronics, such as light-emitting diodes, photodiodes, and solar cells.

Keywords

Two-Dimensional, Density Functional Theory, DFT, Band Structure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯是由单层碳原子以六边形晶格紧密排列构成的二维材料,这种结构赋予它极高的强度和硬度,使其成为航空航天、汽车和建筑等领域复合材料增强的理想选择。同时,IV族元素的直接带隙半导体设计在光电子学和能源工程领域也引起了广泛关注[1][2]。石墨烯具有高载流子迁移率和出色的导电性,这使得它在高速电子器件、透明导电电极和高效场效应晶体管等领域具有广泛应用。自从2004[3]年人们第一次发现单层蜂窝状石墨烯以来[4][5],其高携带迁移率[6]、高化学稳定性等奇特性质吸引了不同领域[7][8]的研究人员。发现在石墨烯的布里渊区[9]的K点有 π 和 π^* 带的线性色散关系。硅烯和锗烯中[10]也存在这种现象。硅烯作为一种由单层硅原子构成的二维纳米材料,电子输运速度高,具有稳定的电学性能,还有可调的带隙和载流子迁移率;锗烯是一种由单层锗原子组成的二维材料,具有独特的量子自旋霍尔效应。这种效应使得锗烯在边缘具有导电态,而内部是绝缘的,同时锗烯具有较强的自旋轨道耦合效应。然而,K点带隙过窄也限制了石墨烯的应用。由同种元素构成的二维单层系统在功能上较为简单,其性能有待提升。因此,对新型二维材料的电子性质进行改性研究持续受到重视。而与石墨烯、硅烯和锗烯不同的是,2D-SiC和2D-GeC蜂窝结构中的离子性会导致带隙打开。据报道,二维碳化硅2D-SiC的间接带隙为2.52 eV,这使得它在光电子学中具有广阔的应用前景。然而,过宽的间接带隙也可能会对光电器件造成损害。

第IV族化合物因其窄带光学特性在异质结构器件中的应用而备受关注。在异质结构器件中的应用引起了人们的极大兴趣。作为第四族元素中的另一种重要的二元化合物碳化锗(GeC),因其相对较窄的光带隙[11][12],在异质结构器件和太阳能电池领域的应用潜力得到了广泛的研究与认可。特别是六方结构的二维碳化锗(2D-GeC),其独特的性质在光电子学和能源工程领域引发了极大的关注与兴趣。此外,还研究了2D-GeC的电子结构[13]、光学特性[14]和机械性能[15]。根据计算,2D-GeC的直接带隙为2.21 eV,这表明它可以很好地在数字电路、发光二极管(LED)和光伏产业中进行应用。对2D-GeC进行机械性能的研究表明,与石墨烯相比,2D-GeC的刚度更低,同时泊松比更大。与此同时,也有其他研究发现,通过在GeC单层上吸收不同原子或施加双轴应变,可实现不同的电学和磁学特性。

在此,我们基于密度泛函理论,探讨了石墨烯,锗烯以及具有蜂窝结构的二维碳化锗(2D-GeC)的电子结构,揭示了这三种材料在原子尺度上的电子排布规律。我们进一步研究了2D-GeC在外部应变作用下的带隙宽度变化。通过模拟不同应变条件下的电子结构,我们发现2D-GeC的带隙宽度展现出高度的可调谐性,这一特性对于开发高性能的光电器件至关重要。应变调控不仅能够精确调节材料的导电和光学性质,还可能为实现新型功能器件提供新的设计思路。

2. 计算方法

在本文中,所有计算均基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法。采用 Perdew-Burke-Ern-Zerhof (PBE)函数结合广义梯度近似(GGA)来解决电子交换和关联问题。然而,DFT 计算所得的 GGA 并不能很好地描述由电荷分布波动之间的动态相关性引起的范德华(vdW)相互作用。为了更准确地描述异质结构中的 vdW 效应,本文采用了 DFT-D3 方法[16]。该方法将色散系数与 Hartree-Fock 系数相结合,以更准确地描述非共价的分子内和分子间相互作用。我们选择使用 DFT-D3/PBE 进行计算。为了确保层间相互作用足够小,在两个相邻的异分子层之间设置了 30 Å 的“z”方向真空层。我们在计算中使用了一个两原子的类石墨烯单元胞,该单元胞包含一个 C 原子和一个 Ge 原子,分别位于六角圆环结构的 A 位和 B 位,平面波截断能量设置为 450 eV。在结构优化和能带结构计算中,分别使用了以 Γ 为中心的 $21 \times 21 \times 1$ Monkhorst-Pack (MP)网格。自洽计算的收敛标准是两次计算之间的能量变化达到 10^{-5} eV,并且松弛停止的标准是每个原子上的力小于 0.01 eV/Å。

3. 结果和讨论

3.1. 石墨烯、锗烯和单层 GeC 的电子结构

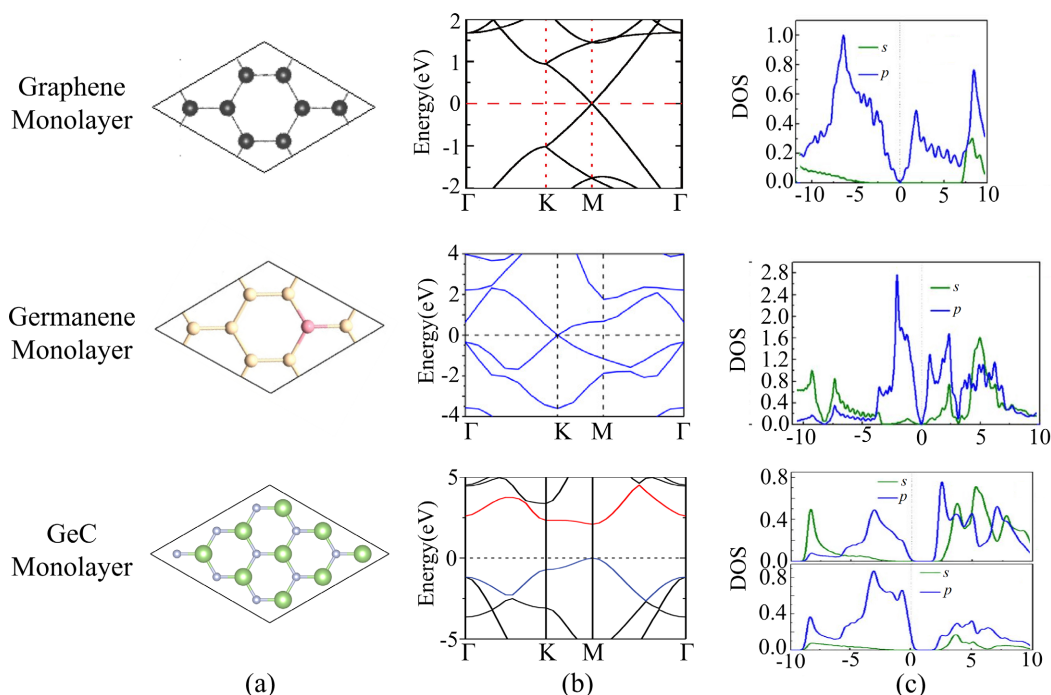


Figure 1. (a) the electronic structure of graphene, germanene and monolayer GeC, (b) The band structures of graphene, germanene, and monolayer GeC, and (c) the corresponding DOS of graphene, germanene and monolayer GeC.

图 1. (a)石墨烯、锗烯和单层 GeC 相应电子结构图, (b)石墨烯、锗烯和单层 GeC 的能带结构, (c)石墨烯、锗烯和单层 GeC 的相应 DOS 图

首先,我们深入开展了针对石墨烯单层的系统性研究。如图 1(a),理想的石墨烯结构是平面六边形点阵,每个碳原子均为 sp^2 杂化,并贡献剩余一个 p 轨道上的电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动。在石墨烯中,每个碳原子与周围三个碳原子通过 σ 键连接,形成稳定的六边形结构。而剩余的 p 轨道电子则形成非局域化的 π 和 π^* 键,这些电子可以在石墨烯平面内自由移动,从而赋予石墨烯优异的导电性能。如图 1(b),石墨烯在费米能级(即能量为零的点)附近的 K 点展现出了独特的线性交叉带结构,这一特征

直接证明了石墨烯的半金属性质[17], 即其导电性能介于金属与半导体之间, 表现出极高的电子迁移率和优异的电导性。在狄拉克点附近, 电子的能量与波矢成线性的色散关系。如图 1(c), 在石墨烯中, 电子态密度主要分布在费米能级附近, 且主要由 C 原子的 $2p$ 轨道贡献, 形成 π 成键轨道和 π 反键轨道, 且关于费米能级对称。此外, 在 -20 eV 至 -4 eV 的区域内, $2s$ 轨道和 $2p_x$ 轨道和 $2p_y$ 轨道发生了明显的混合, 对应着 sp^2 杂化形成的 σ 轨道。这表明在石墨烯中, $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道也形成了杂化轨道, 对石墨烯的电子结构和物理性质产生了重要影响。

如图 1, 锗烯具有蜂窝状的晶格结构, 但其原子有一定的凸起, 形成了低凸度的形态。我们通过分子动力学模拟计算得出, 锗烯的屈曲参数精确为 0.67, 这一数值与已发表文献中的数据相吻合。在此, 我们特别强调了锗烯屈曲参数的测定情况, 这种结构使得锗烯具有较强的自旋轨道耦合效应, 影响着其能带结构和电子态密度分布。如图 1(b), 与石墨烯类似, 锗烯的能带结构在狄拉克点附近也表现出线性色散关系。然而, 与石墨烯不同的是, 锗烯的能带结构中存在着一个可调控的带隙, 这个带隙的大小和位置可以通过改变外加电场或磁场的强度来调控。如图 1(c), 在费米能级附近, 锗烯的电子态密度主要由锗原子的 $4p$ 轨道贡献。这些 p 轨道电子在锗烯平面内形成非局域化的 π 和 π^* 键, 类似于石墨烯中的情况。由于锗烯的原子凸起和自旋轨道耦合的影响, 其电子态密度分布与石墨烯存在一些差异。在锗烯的电子态密度图中, 可以观察到费米能级附近的态密度分布较为均匀, 但存在一些微小的波动。此外, 在更低的能量范围内, 还可以观察到来自锗原子 s 轨道和 p 轨道的混合态密度分布。

最后我们对石墨烯, 锗烯以及它们所形成的二元化合物单层蜂窝状结构 GeC [18] (简称 2D-GeC) 的电子结构的系统性研究[19]。如图 1(a)所示, GeC 单层显示出类似石墨烯的平面蜂窝结构, 计算出 GeC 单分子层的晶格常数分别为 $3.27 \text{ \AA}$, 这与其他报道一致。2D-GeC 的能带结构如图 1(b), GeC 单层是具有直接带隙的半导体, 带隙宽度为 2.21 eV , 且价带最大值(VBM)与导带最小值(CBM)均精确地位于 K 点, 这一结果说明其电子从价带跃迁至导带所需的能量是确定的, 这对于设计高效的光电器件尤为关键。图 1(c)显示了单层 GeC 的电子状态密度(DOS)。对于单层 GeC, 价带主要由 C- $2p$ 轨道构成, 而导带主要来自于 Ge- $4p$ 轨道。GeC 单层的电子特性也可以通过应变、电场、表面功能化等方式来设计。例如, 通过应变工程在 GeC 单层中实现间接-直接带隙转变。同时发现, 当 Ge 原子或者 C 原子完全氢化为 GeC 单分子层时, 非磁性半导体可以转化为铁磁或者反铁磁半导体, 这表明其在磁性纳米电子学中具有巨大的应用潜力[20][21]。

3.2. 单层 GeC 在面内应变影响下的带隙变化

在低维材料科学领域, 应变作为一种有效的手段, 常被应用于调控和优化材料的电子结构特性, 进而探索其在电子器件中的潜在应用。本文聚焦于单层 GeC 这一新型二维材料, 深入探究了其在面内应变作用下的电子特性变化规律。面内应变效应是通过精确地调整单层 GeC 的晶格常数来实现的, 这一操作能够直接影响材料内部的原子排列与电子分布, 从而诱发电子结构的显著变化。依据第一性原理, 我们首要确定了单层 GeC 在无应变状态下的基准晶格常数 $a_0 = 3.27 \text{ \AA}$ 。随后, 我们针对晶格常数分别为 $80\% a_0$ 、 $90\% a_0$ 、 $110\% a_0$ 及 $120\% a_0$ 的单层 GeC, 探究了其能带结构特征, 这些晶格常数分别代表了从轻微压缩至显著拉伸的不同应变水平, 相关结果如图 2 所示, 清晰展现了应变对电子结构的深远影响。随着晶格常数由 $80\% a_0$ 递增至 $120\% a_0$, 带状结构展现出诸多差异。举例而言, 在 $80\% a_0$ 时, Γ 点处的直接带隙宽度为 1.87 eV ; 而当晶格常数为 $90\% a_0$ 时, 带隙转变为间接带隙(2.84 eV), 其中价带顶(VBM)位于 K 点, 导带底(CBM)位于 M 点; 在 a_0 状态下, 带隙则在 K 点恢复为直接带隙(2.15 eV)。此外, 当晶格常数为 $110\% a_0$ 时, 带隙类型再次变为间接带隙(0.09 eV), 此时 VBM 位于 K 点, 而 CBM 则移至 Γ 点; 在 $120\% a_0$ 条件下, 单层 GeC 的带隙近乎消失, 呈现出金属性特质, 表明其导电性能得

到了显著提升。

除了 $80\% a_0$ 、 $90\% a_0$ 、 $110\% a_0$ 、及 $120\% a_0$ 之外，我们还分析了 $85\% a_0$ 、 $95\% a_0$ 、 $105\% a_0$ 、及 $115\% a_0$ 这些晶格参数下的带隙，我们分析了一些典型对称位置上的带隙变化情况。随着晶格参数从 $80\% a_0$ 增加至 $120\% a_0$ ， K 点的直接带隙由 4.18 eV 近乎线性地降低至 1.25 eV ，同时，间接带隙的宽度也从 3.50 eV 单调递减至 0.68 eV 。这一变化可能归因于两方面：一方面， C 原子和 Ge 原子的轨道可能发生杂化，形成新的杂化轨道。这些杂化轨道的能量和性质可能与原始的原子轨道不同，从而影响带隙宽度；另一方面， GeC 的电子结构受到 C 原子和 Ge 原子电子排布的影响，还有非局域性效应的影响也不容忽视。 Γ 点的直接带隙以及 K 点与 Γ 点间的间接带隙变化并无明显规律，这是因为键长变化时，键的扰动对能带的影响更为显著。相邻原子的电子云重叠情况也会随之改变，这种重叠程度的改变会直接影响电子的能级分布，使得 Γ 点的带隙变化较为复杂。总结计算结果可归纳出以下结论：当单层 GeC 的晶格参数 $a < 2.52 \text{ \AA}$ 时，带隙由间接带隙转变为直接带隙；晶格参数在 $2.52 \text{ \AA} \sim 2.57 \text{ \AA}$ 范围内时，带隙保持为间接带隙；当晶格参数从 $2.57 \text{ \AA} \sim 3.12 \text{ \AA}$ 时，带隙变为间接带隙；晶格参数位于 $3.12 \text{ \AA} \sim 3.35 \text{ \AA}$ 之间时，带隙保持为直接带隙；晶格参数 $a > 3.35 \text{ \AA}$ 时，带隙则由直接带隙再次转变为间接带隙。

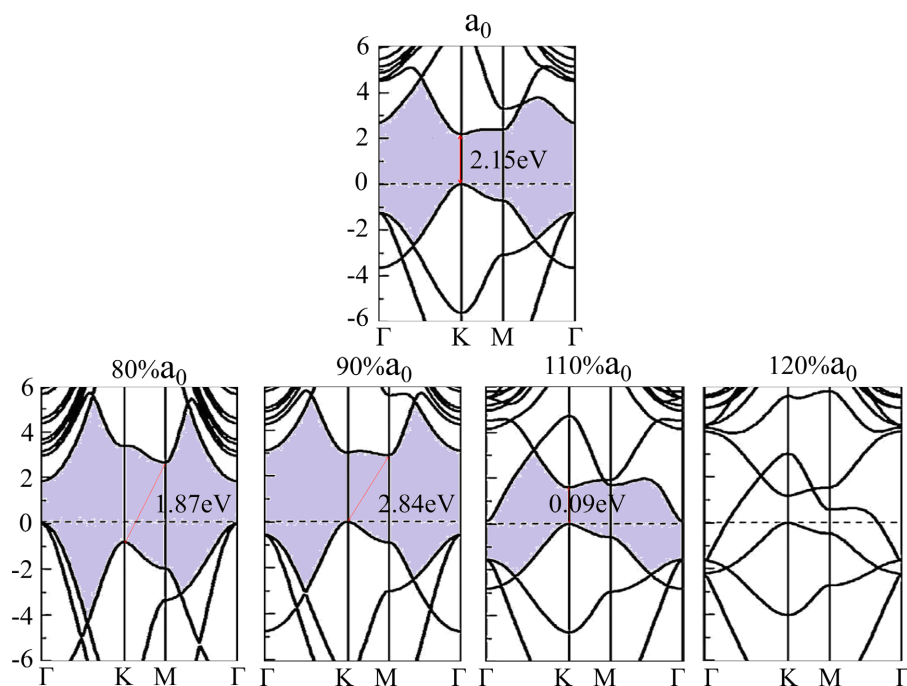


Figure 2. The band structures for monolayer GeC of lattice parameters of $a_0, 0.8a_0, 0.9a_0, 1.1a_0$ and $1.2a_0$

图 2. 晶格参数为 a_0 、 $0.8a_0$ 、 $0.9a_0$ 、 $1.1a_0$ 和 $1.2a_0$ 的单层 GeC 的能带结构图

4. 结论

在本文中，我们系统性地探究了石墨烯、锗烯以及二维类石墨烯碳化锗(2D- GeC)的电子结构。我们的研究发现，石墨烯和低屈曲结构的锗烯展现出典型的半金属特性，这意味着它们具有优异的导电性能，但受限于其能带结构，并不适合作为直接的光电转换材料。相比之下，单层 GeC 则呈现出截然不同的特性，其直接带隙为 2.21 eV 。当单层 GeC 受到面内应变时，可以实现直接带隙到间接带隙的转变。这一发现不仅拓宽了我们对二维材料能带结构调控的理解，更为通过外部手段精确调控材料的光电性质开辟了新途径。二维 GeC 凭借其可调谐的直接带隙、宽光谱吸收特性以及对外部应变的敏感性，在光伏产业、能源工程以及光学设备等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] He, Y., Cao, C., Wu, J. and Chen, G. (2020) Investigations on Coupling between Performance and External Operational Conditions for a Semiconductor Refrigeration System. *International Journal of Refrigeration*, **109**, 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.09.021>
- [2] Chen, M., Zhao, B., Hu, G., Fang, X., Wang, H., Wang, L., *et al.* (2018) Piezo-Phototronic Effect Modulated Deep UV Photodetector Based on ZnO-Ga₂O₃ Heterojunction Microwire. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article 1706379. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706379>
- [3] Hao, A., Yang, X., Wang, X., Zhu, Y., Liu, X. and Liu, R. (2010) First-Principles Investigations on Electronic, Elastic and Optical Properties of XC (X=Si, Ge, and Sn) under High Pressure. *Journal of Applied Physics*, **108**, Article 063531. <https://doi.org/10.1063/1.3478717>
- [4] Wu, Z., Cheng, H., Jin, C., Yang, B., Xu, C., Pei, K., *et al.* (2022) Dimensional Design and Core-Shell Engineering of Nanomaterials for Electromagnetic Wave Absorption. *Advanced Materials*, **34**, Article 2107538. <https://doi.org/10.1002/adma.202107538>
- [5] Cui, X., Ruan, Q., Zhuo, X., Xia, X., Hu, J., Fu, R., *et al.* (2023) Photothermal Nanomaterials: A Powerful Light-to-Heat Converter. *Chemical Reviews*, **123**, 6891-6952. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00159>
- [6] Wang, Q.H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J.N. and Strano, M.S. (2012) Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, **7**, 699-712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
- [7] Banerjee, A., Budker, D., Eby, J., Kim, H. and Perez, G. (2020) Relaxion Stars and Their Detection via Atomic Physics. *Communications Physics*, **3**, Article No. 1. <https://doi.org/10.1038/s42005-019-0260-3>
- [8] Fu, L., Wang, X. and Mi, W. (2021) Tunable Electronic Structure and Magnetic Anisotropy of Two Dimensional Mn₂CFCL/MoSSe Van Der Waals Heterostructures by Electric Field and Biaxial Strain. *Applied Surface Science*, **566**, Article 150683. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150683>
- [9] Xia, C., Du, J., Li, M., Li, X., Zhao, X., *et al.* (2018) Effects of Electric Field on the Electronic Structures of Broken-Gap Phosphorene/SnX₂ (X=S, Se) van der Waals Heterojunctions. *Physical Review Applied*, **10**, Article No. 1.
- [10] Luo, P., Zhuge, F., Zhang, Q., Chen, Y., Lv, L., Huang, Y., *et al.* (2019) Doping Engineering and Functionalization of Two-Dimensional Metal Chalcogenides. *Nanoscale Horizons*, **4**, 26-51. <https://doi.org/10.1039/c8nh00150b>
- [11] Zhang, Y., Wang, P., Li, F. and Cai, Y. (2025) First-Principles Study on Two-Dimensional Direct Z-Scheme G-GeC/MoSe₂ Heterostructure for Overall Photocatalytic Water Splitting. *Computational Materials Science*, **246**, Article 113496. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113496>
- [12] Ni, X. (2024) Non-Metallic Doped GeC Monolayer: Tuning Electronic and Photo-Electrocatalysis for Water Splitting. *Frontiers in Chemistry*, **12**, Article 1425698. <https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1425698>
- [13] Peng, Z., Chen, X., Fan, Y., Srolovitz, D.J. and Lei, D. (2020) Strain Engineering of 2D Semiconductors and Graphene: From Strain Fields to Band-Structure Tuning and Photonic Applications. *Light: Science & Applications*, **9**, Article No. 190. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00421-5>
- [14] Drissi, L.B. and Ramadan, F.Z. (2015) Excitonic Effects in GeC Hybrid: Many-Body Green's Function Calculations. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **74**, 377-381. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.07.030>
- [15] Khan, F., Fatima, N., Alsalmi, S.A. and Khan, A.A. (2024) Strain-Induced Electronic, Optical and Thermoelectric Properties of SiC-CrX₂ (X=S, Se) Heterostructures. *Applied Physics A*, **130**, Article No. 421. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07583-8>
- [16] Wang, Y., Wang, L., Zhang, X., Liang, X., Feng, Y. and Feng, W. (2021) Two-Dimensional Nanomaterials with Engineered Bandgap: Synthesis, Properties, Applications. *Nano Today*, **37**, Article 101059. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.101059>
- [17] Sun, Y., Hu, R., An, C., Ma, X., Zhang, J. and Liu, J. (2021) Visible to Near-Infrared Photodetector Based on SnSe₂/WSe₂ Heterojunction with Potential Application in Artificial Visual Neuron. *Nanotechnology*, **32**, Article 475206. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac1c26>
- [18] Guo, M., Zhao, T. and Cui, Z. (2024) Adjusting the Electronic Behavior of Two-Dimensional GeC through Organic Molecular Adsorption. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **174**, Article 108230. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108230>
- [19] Wu, E., Wu, D., Jia, C., Wang, Y., Yuan, H., Zeng, L., *et al.* (2019) In Situ Fabrication of 2D Ws₂/Si Type-II Heterojunction for Self-Powered Broadband Photodetector with Response up to Mid-Infrared. *ACS Photonics*, **6**, 565-572. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b01675>
- [20] Wang, Y., Xiao, X., Chen, J., Lu, M. and Zeng, X. (2020) 1T Phase Boosted MoSe₂/Pg-C₃N₄ with Z-Scheme

-
- Heterojunction for Enhanced Photocatalytic Degradation of Contaminants. *Applied Surface Science*, **510**, Article 145341. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145341>
- [21] Benhaij, A. and Mounkachi, O. (2024) Two-Dimensional Bilayer Blue Phosphorus Dirac-Like Material: A Multi-Orbital Tight-Binding Investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **26**, 23089-23102. <https://doi.org/10.1039/d4cp01988a>