

# 基于 graphene 条带的硅纳米结构<sup>\*</sup>

李爱华 张凯旺 孟利军 李俊 刘文亮 钟建新<sup>†</sup>

(湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

(2007 年 10 月 13 日收到, 2007 年 12 月 4 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了 graphene 条带上生长硅纳米结构的过程, 分析了不同温度下硅原子在 graphene 条带边沿生成的新型纳米结构. 研究表明, 随机分布的硅原子吸附到锯齿型 graphene 条带边沿在不同的温度  $T$  下可生成不同类型的硅纳米结构.  $300\text{ K} \leq T < 2000\text{ K}$  时形成无规则的团簇,  $2000\text{ K} \leq T \leq 2800\text{ K}$  时形成单原子链结构,  $2800\text{ K} < T < 3900\text{ K}$  时形成含缺陷的硅链结构,  $T \geq 3900\text{ K}$  时硅原子逐渐替代条带边沿的碳原子直至 graphene 条带破坏. 而硅原子吸附到扶手椅型 graphene 条带边沿在  $300\text{ K} \leq T < 3000\text{ K}$  内仅能形成非链状的不定型的硅纳米结构.

关键词: graphene, 硅, 纳米结构, 分子动力学模拟

PACC: 6146, 7115Q, 8715H

## 1. 引 言

graphene 是碳原子分布在二维蜂巢晶格点阵上的单原子层晶体, 是一种理想的二维量子体系, 成为当今凝聚态物理学和材料科学中最热门的研究课题之一. 人们发现 graphene 体系具有一些奇特的电子性质: Dirac 点附近的载流子的有效静质量为零, 呈现相对论性质的特征, 出现反常的量子霍尔效应等<sup>[1-6]</sup>. graphene 的电子性质与其几何构型有关, 通过控制几何构型, 可将其调制成金属和不同带隙的半导体. 利用传统的电子束刻蚀技术可将 graphene 制成电路和加工成特定形状<sup>[6]</sup>. graphene 对于高压、吸附、缺陷、掺杂等调制手段的响应与碳纳米管 (CNT) 有很多相似之处, 在研究中可直接利用研究 CNT 过程中所积累的经验, 但 graphene 在应用性上优于 CNT, 更容易与现代半导体工业结合, 激起了人们对这种新型二维材料的广泛研究.

目前, 实验上采用机械剥离<sup>[2,3]</sup>和外延生长<sup>[4,5]</sup>的方法已获得不同尺寸的 graphene 条带 (GNRs), 人们对边沿用氢 (或者氧、铯) 饱和的 GNRs 和纯 GNRs 体系做了广泛的理论研究<sup>[7-16]</sup>. GNRs 依据边沿碳原子的排列不同有两种经典的拓扑结构即锯齿型石墨

带 (ZGNR) 和扶手椅型石墨带 (AGNR). 根据最近邻  $\pi$  轨道紧束缚模型和第一性原理的研究, ZGNR 一般体现金属性<sup>[7-10]</sup>, 而 AGNR 随带宽的不同体现出金属或者绝缘体性质<sup>[7-9, 11-13]</sup>. 由于 GNRs 边沿碳原子存在不饱和键, 其性质很不稳定, 容易与其他活性原子形成新的共价键而产生新型的复合物. 我们预期, 正如同在碳纳米管表面生长其他纳米结构那样<sup>[17-19]</sup>, 基于 GNRs 和其他原子的结合将会产生一系列新型的纳米结构, 比如单原子链结构、纳米颗粒等, 而这类新型纳米复合材料将在纳米电子器件和自旋电子器件等方面具有重要的应用价值.

本文采用分子动力学方法从原子尺度上模拟了不同温度下随机分布的硅原子吸附到 ZGNR 和 AGNR 边沿形成新型纳米结构的过程, 分析了在不同硅原子数下 GNRs 边沿形成的硅纳米结构, 并探讨了基于 GNRs 边沿产生新型硅纳米结构的形成机理.

## 2. 分子动力学模拟与势模型

分子动力学模拟是研究复杂微观系统的有力工具, 不仅可以直接模拟许多物质的宏观凝聚特性, 得出与实验结果相符合或者可比拟的计算结果, 而且

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10774127) 和“长江学者奖励计划”资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: jxzhong@xtu.edu.cn

可以提供微观结构,粒子运动以及它们和物质宏观性质关系的明确图像.模拟结果准确与否的关键在于系统内原子之间相互作用势函数的选取.Tersoff 势是三体势函数,一般用于 Si,C,Ge 等体系<sup>[20-21]</sup>.对于 C-Si 系统,大量理论计算和模拟结果证明<sup>[22-27]</sup>, Tersoff 多体势是符合得很好的作用势.本文采用 Tersoff 多体势来描述 Si-Si, Si-C, C-C 之间的相互作用.

我们使用软件 Materials Explore 3.0 (Ultra Version) 进行分子动力学模拟.采用 NVT 系综模拟,应用周期性边界条件,运动方程的数值积分应用 5 阶 Gear 预测修正算法,温度控制采用速度标度方法,模拟步长为 1 fs,截断半径为 1 nm.

### 3. 计算模拟结果

#### 3.1. 单个硅原子在 ZGNR 和 AGNR 各类位置的结合能

我们首先构造两个模拟单胞:1)长宽高为 9.8384 nm × 8.9460 nm × 5.0000 nm 的模拟原胞,内含 480 个碳原子的 ZGNR,带宽为 1.1360 nm.2)长宽高为 8.9460 nm × 9.8380 nm × 5.0000 nm 的模拟原胞,内含 462 个碳原子的 AGNR,带宽为 1.2297 nm.将单个硅原子分别置于图 1 所示的各类位置,其中图 1(a)所示为 ZGNR, A 类位置为带边顶端点, C 类位置为带边谷底点, T 类位置在带表面碳原子正上方, H 类位置在带表面碳环中心正上方, B 类位置在带表面碳碳键中心正上方.图 1(b)所示为 AGNR, A 类位置为带边前 endpoint, C 类位置为带边后 endpoint, D 类位置为带边靠背碳碳键中心点, T, H, B 类位置与(a)中相同.硅原子与各类位置的距离在 0.25 nm 左右.

将碳硅体系在非常小的温度下弛豫一段时间,而后退火至 0 K,最后再将退火结果在 0 K 下弛豫使体系达到平衡状态.选取同类位置的不同点重复模拟多次,计算单个硅原子在条带各类位置的结合能,即

$$E = E[\text{ZGNR}(\text{AGNR})] + E[\text{Si}] - E[\text{Si} + \text{ZGNR}(\text{AGNR})], \quad (1)$$

其中  $E[\text{ZGNR}(\text{AGNR})]$  是单独的 ZGNR (或者 AGNR) 的总能量,  $E[\text{Si}]$  是单个硅原子的能量,  $E[\text{Si} + \text{ZGNR}(\text{AGNR})]$  是单个硅原子和 ZGNR (或者

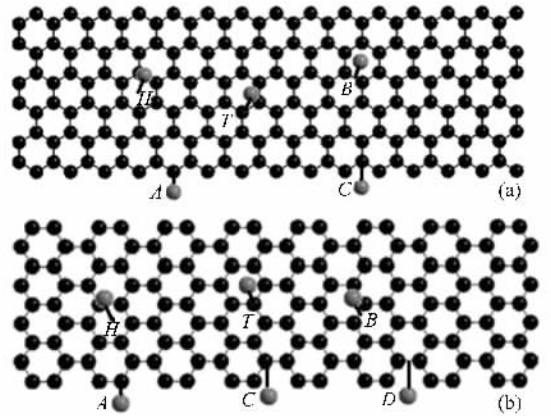


图 1 (a)硅原子在 ZGNR 的各类位置 (b)硅原子在 AGNR 的各类位置

AGNR) 的总能量.计算结果如表 1 所示,表明硅原子在 ZGNR 边沿 A 类位置以及 AGNR 边沿的 C, D 类位置上的结合能远大于其在条带表面的 T, H, B 三类位置.

表 1 单个硅原子在 ZGNR 和 AGNR 各类位置上的结合能  $E$  (单位为 eV),有效作用距离  $r$  (单位为 nm)

位置	ZGNR		AGNR	
	$E/\text{eV}$	$r/\text{nm}$	$E/\text{eV}$	$r/\text{nm}$
A 类	3.6504	0.1781	1.9438	0.1804
C 类	0.6311	0.2083	3.6436	0.1757
D 类	—	—	4.9332	0.1933
T 类	0.0337	0.2512	0.0312	0.2516
H 类	0.0144	0.2042	0.0156	0.2049
B 类	0.0268	0.2407	0.0268	0.2403

#### 3.2. ZGNR-Si<sub>n</sub> 体系的模拟结果

我们首先构造初始结构,把 80 个硅原子随机放置在 ZGNR 的模拟原胞里, ZGNR-Si<sub>80</sub> 体系松弛后,在不同温度  $T$  下进行弛豫平衡模拟,其中温度 300 K 下的模拟时间为 1100 ps,其他温度的模拟时间为 400 ps.模拟结果如图 2 所示,当 300 K ≤  $T$  < 2000 K 时, ZGNR 条带在模拟过程中缓慢地发生翻转, ZGNR 条带里的碳原子保持完好的六元环结构.硅原子零散的吸附到 ZGNR 边 A 类位置附近,逐步在带边形成分散的无规则的团簇;当 2000 K ≤  $T$  ≤ 2800 K 时, ZGNR 条带在整个模拟过程中较快地发生翻转并出现局部扭曲,条带的 C—C 键长平均增大,碳原子并不能保持完好的六元环结构.同时硅原子扩散到 ZGNR 边沿并吸附在 A 类位置上形成较完整的单原

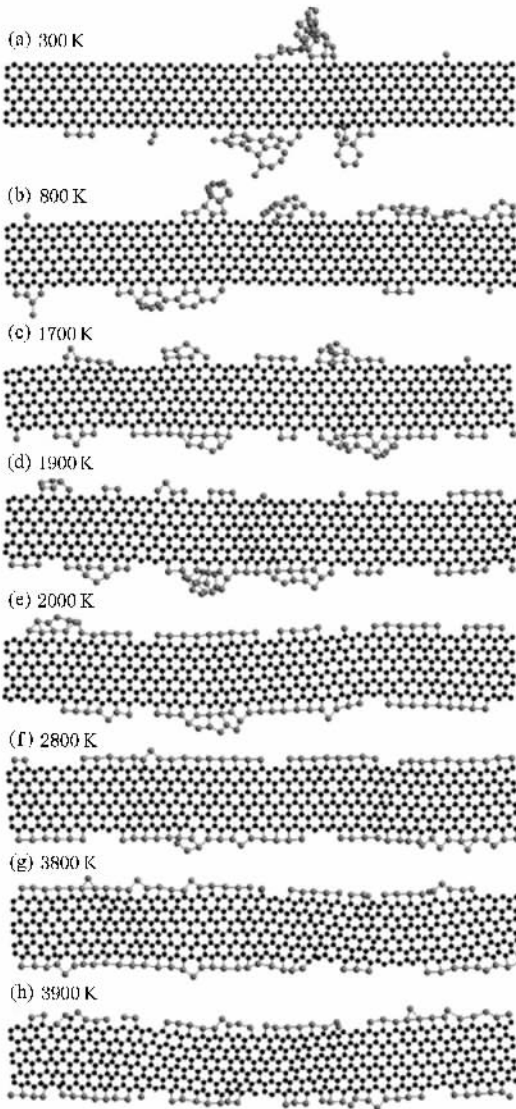


图2 ZGNR-Si<sub>80</sub>体系不同温度下的分子动力学模拟结果

子链结构;当  $2800\text{ K} < T < 3900\text{ K}$  时,ZGNR 条带发生翻转的频率增大,扭曲程度加深,ZGNR 条带发生较大的变形,但碳原子仍保持六元环结构,并且硅原子经过扩散吸附到 ZGNR 边沿,形成带有缺陷的硅链结构;当  $T = 3900\text{ K}$  时,ZGNR 条带发生较大的变形,条带边沿的碳键出现断裂,即连接 A 类位置与 C 类位置的碳键断开,断裂的碳原子并不会向其周围扩散,没有发生可观察的碳原子动力学弛豫行为,这时会出现硅原子连接已断裂的碳键从而替代带边 A 类位置上的碳原子,带边碳环结构被破坏,但条带面上的碳六元环结构仍保持完好;当  $T \geq 5500\text{ K}$  时,ZGNR 断裂,碳六元环结构完全被破坏,呈现无序结构.这些模拟结果表明,吸附到 ZGNR 边沿的硅原子的生长结构受温度调制.随着温度的升高,ZGNR 从

条带边沿开始熔化.最近的研究表明<sup>[28]</sup>,带缺陷的碳纳米管在  $2600\text{ K}$  开始从缺陷处发生预熔化,在缺陷周围出现局部扭曲和变形,甚至发生碳键的断裂,到  $5500\text{ K}$  碳纳米管完全熔化.这与我们看到的 ZGNR 边沿的碳原子在高温时的动力学行为是一致的.

在模拟温度  $2000\text{ K}$  下,随机分布的 80 个硅原子吸附到 ZGNR 边沿形成单原子链结构的生长过程如图 3(a)(b)(c)(d)(e)(f)所示.初始时,ZGNR-Si<sub>80</sub> 体系松弛后,硅原子随机分布在模拟原胞里.当模拟到  $50\text{ ps}$  左右时,硅原子经过热运动分成三部分:一部分零散的吸附到 ZGNR 边沿,一部分随机吸附在 ZGNR 表面的 T、H、B 三类位置,剩余部分仍在模拟原胞里做无规则的热运动.大约  $100\text{ ps}$  时,吸附在 ZGNR 表面各类位置上的硅原子经过蒸发、热扩散后吸附到 ZGNR 边沿,剩余少部分硅原子在模拟原胞里做无规则热运动.到  $150\text{ ps}$  左右时,硅原子基本吸附到 ZGNR 边沿,剩余几个硅原子散落在模拟原胞里做无规则热运动.到  $200\text{ ps}$  时,硅原子全部吸附到 ZGNR 边沿 A 类位置附近,形成了较为完整的单原子链,并且从模拟过程可以看到在  $200\text{ ps}$  到  $400\text{ ps}$  内,ZGNR 边沿形成相对稳定的硅单原子链结构.

将 ZGNR-Si<sub>n</sub> ( $n = 160, 240, 320, 400$ ) 四种硅碳体系松弛后,分别在不同温度下进行弛豫平衡模拟,运算时间为  $400\text{ ps}$ .模拟结果表明,当硅原子数多于带边不饱和的碳原子数时,在  $300\text{ K} \leq T < 1800\text{ K}$  内,ZGNR 边沿 A 类位置附近形成分散的不定型的硅颗粒;在  $1800\text{ K} \leq T \leq 2800\text{ K}$  内,ZGNR 边沿形成硅单原子链结构的同时还在链结构上形成了分散的大小不一的硅颗粒,其颗粒结构非常类似于无 ZGNR 条件下用紧束缚分子动力学(TBMD)方法得到的结果<sup>[29]</sup>.我们将四种体系  $2800\text{ K}$  下的模拟结果再在  $2800\text{ K}$  下弛豫平衡  $10\text{ ps}$ ,以经典退火率  $50\text{ K/ps}$  退火至  $0\text{ K}$ ,进行多次退火处理,其最终稳定结果如图 4 所示.

平衡和退火后,计算 ZGNR-Si<sub>400</sub> 体系里硅结构的径向分布函数  $g(r)$ ,如图 5 所示.从图 5 可以看到硅结构的径向分布函数的第一个峰值出现在  $0.235\text{ nm}$  处,这个结果接近于用 TBMD 方法得到的结果  $0.236\text{ nm}$ ,等于实验测得晶体晶格常数计算所得的最近邻原子之间的距离.第二个峰值出现在  $0.375\text{ nm}$ ,小于晶体硅的次近邻距离( $0.384\text{ nm}$ ),与

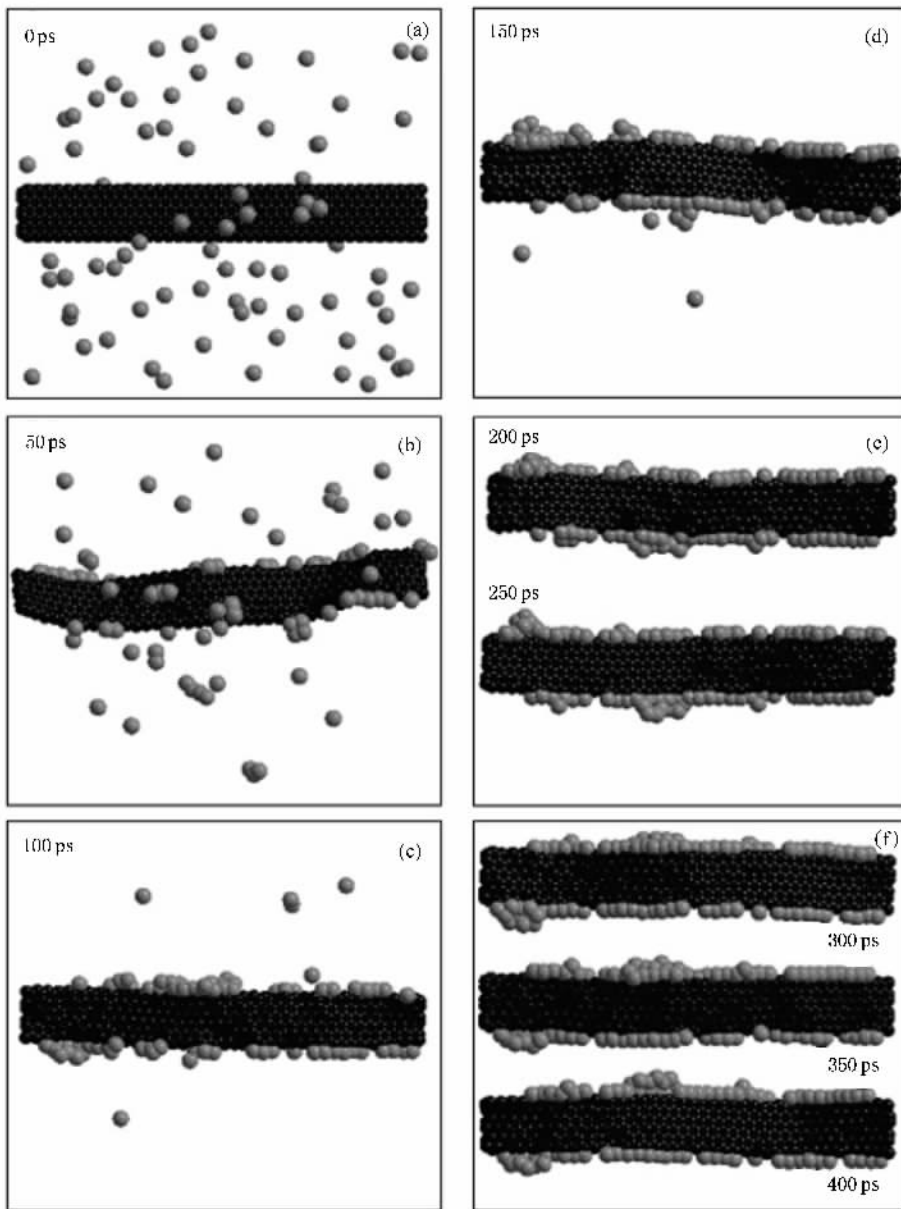


图3 ZGNR-Si<sub>80</sub>体系 2000 K 下各时刻的分子动力学模拟结果

TBMD 方法得到的结果基本一致,但峰值要小得多。由于次近邻峰远小于最近邻峰且分布范围大,说明次近邻原子出现在 0.375 nm 处的概率很小,其他位置径向分布函数只有很小的波动,在其他位置原子分布比较均衡。我们同样计算了 ZGNR-Si<sub>n</sub> ( $n = 160, 240, 320$ ) 体系里硅结构的径向分布函数,发现结果基本与 ZGNR-Si<sub>400</sub> 体系一致。通过对径向分布函数的分析,可以看到在硅单原子链上的颗粒没有形成有序结构,均呈现无定型硅结构的特征。

### 3.3. AGNR-Si<sub>m</sub> 体系的模拟结果

构造初始结构,将 84 个硅原子随机放置在含

AGNR 的模拟原胞里。AGNR-Si<sub>84</sub> 体系松弛后,在不同温度下进行模拟。其中温度 300 K 下的模拟时间为 800 ps,其他温度的模拟时间为 400 ps。不同温度下的模拟结果如图 6 所示,在  $300\text{K} \leq T < 3000\text{K}$  内,AGNR 条带在模拟过程中发生不同程度地翻转并出现局部扭曲,C—C 键长平均增大,整个条带均能保持完好的碳六元环结构。同时,硅原子零散的吸附到 AGNR 边沿的 C、D 两类位置附近,逐步形成分散的大小不一的团簇。随着温度的升高,形成的团簇越小,当  $T = 3000\text{K}$  时,AGNR 条带快速地发生翻转、扭曲至局部变形,并且条带边沿有连接 A 类、C 类

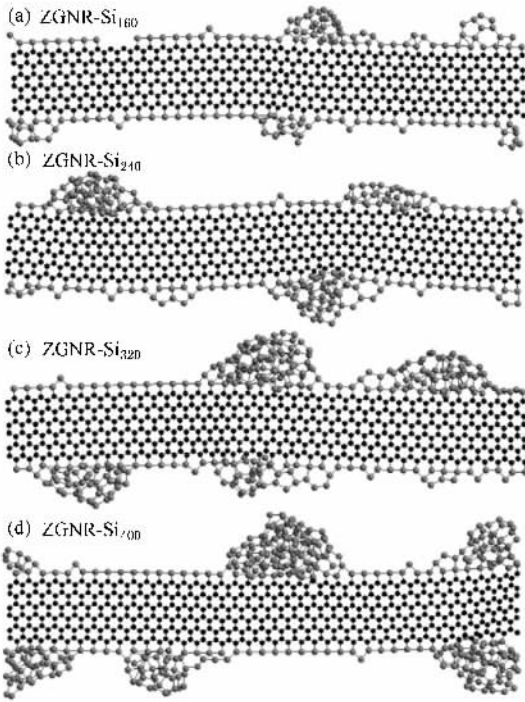


图 4 ZGNR-Si<sub>n</sub> ( $n = 160, 240, 320, 400$ ) 体系的最终模拟结果

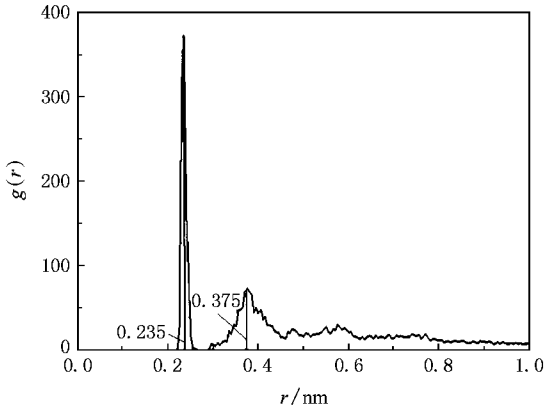


图 5 ZGNR-Si<sub>400</sub> 体系稳定结构里 Si<sub>400</sub> 结构的径向分布函数

及  $D$  类位置的碳键断裂,断裂的碳原子并不会向其周围扩散,没有发生可观察的碳原子动力学弛豫行为,仅是出现部分硅原子挤占带边碳键断裂的碳原子,带边结构被破坏;当  $T \geq 5000$  K 时,AGNR 断裂,碳六元环结构完全被破坏,呈现无序结构.这一模拟结果表明,AGNR 条带结构受温度调制,从条带边缘开始熔化,这与文献 [28] 所提到碳管从缺陷处开始熔化的原理基本一致,但它的热稳定性比 ZGNR 差,并且吸附到 AGNR 边缘的硅原子仅能形成非链状的不规则的硅结构.

由于硅原子浓度会影响吸附到条带边缘硅原子

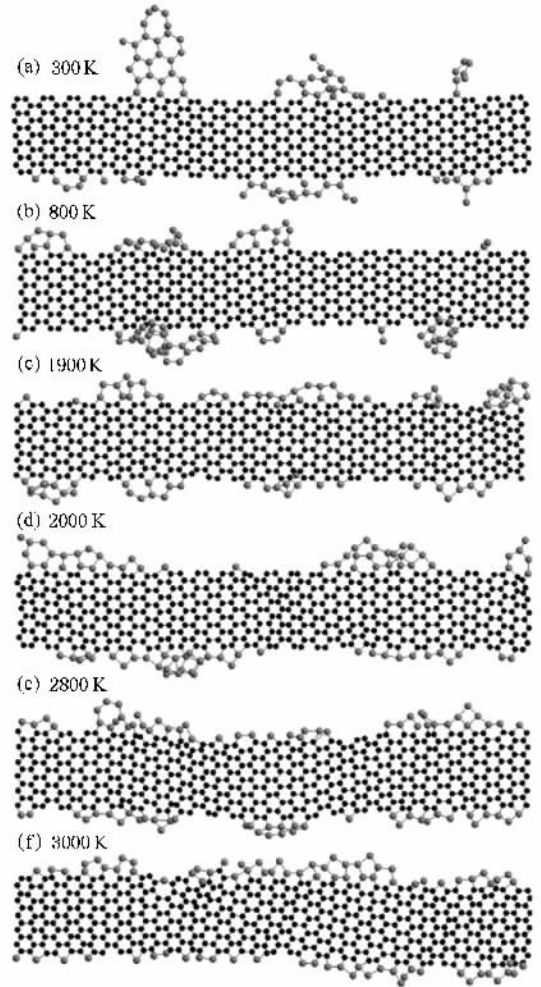


图 6 AGNR-Si<sub>84</sub> 体系在不同温度下的分子动力学模拟结果

的生长结构,我们将 AGNR-Si<sub>m</sub> ( $m = 168, 252$ ) 两种体系在不同温度下进行模拟,发现其模拟结果与 AGNR-Si<sub>84</sub> 体系的基本一致,随机分布的硅原子无规律性的吸附到 AGNR 边缘  $C, D$  两类位置附近并形成分散的不定型的团簇.

### 3.4. ZGNR-Si<sub>n</sub> 与 AGNR-Si<sub>m</sub> 体系模拟结果分析

为了进一步理解 GNRs 边缘硅结构的形成机理,我们采用经典的热力学和统计物理学理论对模拟结果进行分析.对于吸附在 ZGNR 和 AGNR 表面  $T, H, B$  三类位置上的硅原子,其在表面上的扩散率满足 Arrhenius 方程  $\nu = \nu_0 \exp(-E/k_B T)$ ,其中  $\nu_0$  是硅原子在表面的振动频率 ( $\sim 4.1671 \times 10^{10}$  THz)<sup>[30]</sup>,  $E$  是能量势垒,  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是模拟温度.按统计理论,单个硅原子在 GNRs 表面各类位置上的驻留时间可表示为

$$t = 1/\nu_0 \cdot \exp(E_{\text{Si-C}}/k_B T), \quad (2)$$

其中  $E_{\text{Si-C}}$  是单个硅原子在 GNRs 表面各类位置上的吸附能. 图 7(a) 是硅原子吸附在 GNRs 表面各类位置上的驻留时间  $t$  与温度  $T$  的关系图. 如图 7(a) 所示, 由于单个硅原子在 GNRs 表面的吸附能  $E_{\text{Si-C}}$  很小, 随着温度的升高, 其在条带表面的振动加强, 驻留的时间变短, 并且远小于我们的模拟弛豫时间 400 ps. 模拟过程中随机吸附到 GNRs 表面的硅原子会不停的振动并尝试跳跃, 当它们恰好由于热涨落获得大于  $E_{\text{Si-C}}$  的能量时, 便会蒸发成为气相原子而脱离 GNRs 表面, 经过扩散再度吸附到 GNRs 边沿.

硅原子在模拟单胞里做热运动时, 其沿  $x$  轴、 $y$  轴、 $z$  轴的平均速度分量分别为  $\bar{v}_i = \sqrt{k_B T/m}$  ( $i = x, y, z$ ). 我们知道 ZGNR 边沿最小的硅结构是由两个硅原子构成的小岛, 该小岛对接近它的其他硅原子的有效作用区域是一长宽高为  $3d \times 2d \times 2d$  的六面体, 这里  $d$  是两个硅原子相互作用的有效作用距离 ( $\sim 2.23 \times 10^{-10} \text{m}$ ). 单位时间里穿过垂直于  $x$  轴、 $y$  轴及  $z$  轴的六面体表面的硅原子数分别为  $n_1 \cdot \bar{v}_x \cdot S_1$ ,  $n_1 \cdot \bar{v}_y \cdot S_2$  和  $n_1 \cdot \bar{v}_z \cdot S_2$ , 其中  $S_1 = 4d^2$ ,  $S_2 = 6d^2$ ,  $n_1 = n/L_x \cdot L_y \cdot L_z$  为单位体积内的硅原子数. 那么单位时间里到达六面体内的硅原子总数为  $n_1(\bar{v}_x \cdot S_1 + \bar{v}_y \cdot S_2 + \bar{v}_z \cdot S_2)$ . 这样, 平均每个硅原子到达此区域所需要的时间为

$$t_1 = [L_x \cdot L_y \cdot L_z / 16n \cdot d^2] \sqrt{m/k_B T}. \quad (3)$$

由前面的计算结果我们知道, 两个硅原子间的吸附能  $E_{\text{Si-Si}} = 2.67 \text{ eV}$ , 单个硅原子在 ZGNR 边沿 A 类位置的吸附能  $E_{\text{Si-C}} = 3.6504 \text{ eV}$ . 通常情况下, 沉积原子在表面的吸附能是扩散原子表面迁移能的三倍<sup>[31]</sup>. 那么对于吸附在硅小岛上的硅原子发生扩散所需要的时间为

$$t_2 = 1/\nu_0 \cdot \exp(E_{\text{Si-Si}}/3k_B T), \quad (4)$$

而吸附在 ZGNR 边沿 A 类位置上的硅原子发生扩散所需要的时间则为

$$t_3 = 1/\nu_0 \cdot \exp(E_{\text{Si-C}}/3k_B T). \quad (5)$$

从图 7(b) 中可以看出, 当  $300 \text{ K} \leq T < 1700 \text{ K}$  时,  $t_1 \ll t_2$ , 其比值  $P_1 = t_1/t_2$  趋于零, 硅原子到达 ZGNR 边沿硅小岛有效作用区域的时间远小于它吸附在其上扩散所需要的时间, 硅原子容易形成团簇; 当  $1700 \text{ K} \leq T < 3000 \text{ K}$  时,  $t_1 > t_2$ , 比值  $P_2 = t_1/t_3$  小于  $P_1$ , 硅原子到达 ZGNR 边沿硅小岛有效作用区域的时间要大于它吸附在其上扩散所需要的时间, ZGNR

边沿容易形成硅单原子链结构; 当  $3000 \text{ K} \leq T < 3900 \text{ K}$  时,  $t_2 < t_3 < t_1$  且  $P_1 > P_2 > t_1$ , 吸附在 A 类位置上的硅原子发生扩散所需要的时间小于硅原子到达 ZGNR 边沿硅小岛有效作用区域的时间, 却大于硅原子吸附在硅小岛上扩散所需要的时间, ZGNR 边沿容易形成带有缺陷的单原子链结构; 当  $T \geq 3900 \text{ K}$  时,  $t_3$  逐渐趋于 0, 说明在非常高的温度下吸附在 A 类位置上的硅原子会蒸发成为气相原子, 这与我们模拟中出现硅原子脱离 A 类位置并替代碳原子的温度区间基本一致. 对于 AGNR, 由于硅原子在其边沿有 C, D 两类稳定的吸附位置, 硅原子容易形成团簇结构.

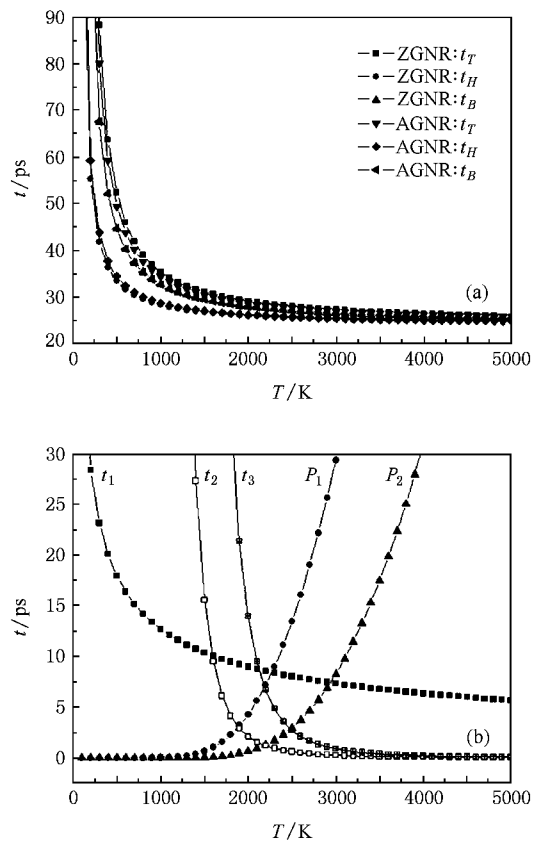


图 7 (a) 硅原子在 ZGNR 和 AGNR 表面 T, H, B 类位置上的  $t$ - $T$  关系图 (b) ZGNR-Si<sub>80</sub> 体系中的  $t$ - $T$  关系图

## 4. 结 论

我们采用分子动力学方法从原子尺度上模拟了随机分布的硅原子吸附到 ZGNR 和 AGNR 边沿的生长过程, 并分析了在不同温度和不同硅原子浓度下两种类型条带边沿形成的硅纳米结构. 我们的研究

表明：

1. ZGNR-Si<sub>n</sub> 体系 :硅原子在 ZGNR 边沿 A 类位置的吸附能远大于在其表面 T, H, B 三类位置 ;在 300 K ≤ T < 2000 K 内 ,硅原子吸附到 ZGNR 边沿形成了分散的无规则的硅团簇 ;在 2000 K ≤ T ≤ 2800 K 内 ,当硅原子等于带边不饱和的碳原子数时 ,带边形成较为完整的硅单原子链结构 ;当硅原子多于带边不饱和的碳原子数时 ,带边形成硅链结构的同时还在硅链上形成分散的硅颗粒 ,其结构呈现无定型硅结构的特征 ;在 2800 K < T < 3900 K 内 ,条带边沿形成了带有缺陷的硅单原子链结构 ;当 T ≥ 3900 K 时 ,部分硅原子逐渐替代条带边沿的碳原子直至 ZGNR

被破坏 ,呈现混乱结构 .

2. AGNR-Si<sub>m</sub> 体系 :硅原子在 AGNR 边沿 C, D 两类位置的吸附能相近且远大于在其表面 T, H, B 三类位置 ;在 300 K ≤ T < 3000 K 内 ,硅原子无规律性的吸附到带边 C, D 类位置附近逐步形成分散的无规则的硅团簇 ;当 T ≥ 3000 K 时 ,部分硅原子逐渐替代条带边沿的碳原子直至 AGNR 被破坏呈现混乱结构 .这些原子尺度上的研究 ,对理解基于 GNRs 新型纳米结构的生长过程、控制生长条件、提供链结构的完备性以及掌握这种纳米复合材料结构和稳定性规律具有重要意义 .

- [ 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 ] Novoselov K S ,Geim A K ,Morozov S V ,Jiang D ,Katsnelson M I ,Grigorieva I V , Dubonos S V , Firsov A A 2005 *Nature*( London ) **438** 197
- [ 3 ] Zhang Y ,Tan Y W ,Stormer H L ,Kim P 2005 *Nature*( London ) **438** 201
- [ 4 ] Berger C ,Song Z M ,Li X B ,Wu X S ,Brown N ,Naud C ,Mayou D ,Li T B ,Hass J ,Marchenkov A N ,Conard E H ,First P N ,De Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [ 5 ] Berger C ,Song Z ,Li T ,Li X ,Ogbazghi A Y ,Feng R ,Dai Z ,Grenet T ,Marchenkov A N ,Conard E H ,First P N ,De Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [ 6 ] Novoselov K S ,Jiang D ,Schedin F ,Booth T J ,Khotkevich V V ,Morozov S M ,Geim A K ,Acad P N 2005 *Science* **102** 10451
- [ 7 ] Fujita M ,Wakabayashi K ,Nakada K ,Kusakabe K 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920
- [ 8 ] Nakada K ,Fujita M ,Dresselhaus G ,Dresselhaus M S 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17954
- [ 9 ] Sasaki K ,Murakami S ,Saito R 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 074713
- [ 10 ] Sasaki K ,Murakami S ,Saito R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113110
- [ 11 ] Wakabayashi K ,Fujita M ,Ajiki H ,Sigrist M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8271
- [ 12 ] Ezawa M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045432
- [ 13 ] Brey L ,Fertig H A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235411
- [ 14 ] Son Y W ,Cohen M L ,Liou S G 2006 *Nature*( London ) **444** 347
- [ 15 ] Son Y W ,Cohen M L ,Liou S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [ 16 ] Miyamoto Y ,Nakada K ,Fujita M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9858
- [ 17 ] Zhong J X ,Stocks G M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 133105
- [ 18 ] Meng L J ,Zhang K W ,Stocks G M ,Zhong J X 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 126107
- [ 19 ] Meng L J ,Zhang K W ,Zhong J X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1009 ( in Chinese ) [ 孟利军、张凯旺、钟建新 2007 物理学报 **56** 1009 ]
- [ 20 ] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **6** 324
- [ 21 ] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [ 22 ] Dai Y B ,Shen H S ,Zhang Z M ,He X C ,Hu X J ,Sun F H ,Xin H W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 244 ( in Chinese ) [ 戴永兵、沈荷生、张志明、何贤昶、胡晓君、孙方宏、莘海维 2001 物理学报 **50** 244 ]
- [ 23 ] Tian J H ,Han X ,Liu G R ,Long S Y ,Qin J Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 643 ( in Chinese ) [ 田建辉、韩旭、刘桂荣、龙述尧、秦金旗 2007 物理学报 **56** 643 ]
- [ 24 ] Ivashchenko V I ,Turchi P E A ,Shevchenko V I ,Shramko O A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115201
- [ 25 ] Malerba L ,Perlado J M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 045202
- [ 26 ] Ishimaru M ,Bae I T ,Yoshihiko H ,Matsumura S ,Sickafus K E 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 055502
- [ 27 ] Maxim A M ,Deepak S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165303
- [ 28 ] Zhang K W ,Stocks G M ,Zhong J X 2007 *Nanotechnology* **18** 285703
- [ 29 ] Yu D K ,Zhang R Q ,Lee S T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245417
- [ 30 ] Zhong J X ,Zhang T J ,Zhang Z Y ,Laggly M G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 113403
- [ 31 ] Venables J A ,Spiller G D T ,Hanbucken M 1984 *Rep. Prog. Phys.* **47** 399

# Novel silicon nanostructures based on graphene ribbons<sup>\*</sup>

Li Ai-Hua Zhang Kai-Wang Meng Li-Jun Li Jun Liu Wen-Liang Zhong Jian-Xin<sup>†</sup>

( Faculty of Materials & Optoelectronics Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China )

( Received 13 October 2007 ; revised manuscript received 4 December 2007 )

## Abstract

In this paper ,we have studied formation processes of silicon nanostructures on edges of graphene ribbons by molecular dynamics simulation. We found that Si atoms in a gas state can be absorbed on the edges of zigzag graphene ribbons ,forming different types of silicon nanostructures under different temperature  $T$  ,namely amorphous clusters ,chain structures and defective chain structures in the intervals  $300\text{ K} \leq T < 2000\text{ K}$  ,  $2000\text{ K} \leq T \leq 2800\text{ K}$  and  $2800\text{ K} < T < 3900\text{ K}$  , respectively. At  $T \geq 3900\text{ K}$  ,carbon atoms on the edges of graphene ribbons are gradually replaced by Si atoms. For the graphene ribbons with armchair edges ,existence of multiple adsorption sites does not allow growth of chain-like Si nanostructures.

**Keywords** : graphene , silicon , nanostructures , molecular dynamics simulation

**PACC** : 6146 , 7115Q , 8715H

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10774127 ) and the Cheung Kong Scholars Programme of China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : jxzhong@xtu.edu.cn