

硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究

黄艳平 袁健美 郭刚 毛宇亮

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene

Huang Yan-Ping Yuan Jian-Mei Guo Gang Mao Yu-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 013101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.013101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

3d 过渡金属 Co 掺杂核壳结构硅纳米线的第一性原理研究

First-principles study of 3d transition metal Co doped core-shell silicon nanowires

物理学报.2014, 63(16): 163101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163101>

α -碳锆炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La, Ce, Nd 掺杂对单层 MoS₂ 电子结构的影响

Effects of La, Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS₂

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

Ag-ZnO 纳米复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and thermoelectric properties of Ag-ZnO nanocomposites synthesized by means of sol-gel

物理学报.2013, 62(9): 097301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097301>

InAs 双壁管状团簇及双壁纳米管结构、稳定性和电子特性的第一性原理研究

Structures, stabilities and electronic properties of InAs double-walled tubelike clusters and nanotubes

物理学报.2012, 61(24): 243101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243101>

硅烯饱和吸附碱金属原子的第一性原理研究*

黄艳平¹⁾ 袁健美^{2)†} 郭刚¹⁾ 毛宇亮^{1)3)‡}

1) (湘潭大学材料与光电物理学院, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学数学与计算科学学院, 科学与工程计算与数值仿真湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

3) (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2014年7月15日收到; 2014年9月4日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了硅烯饱和吸附碱金属元素原子的稳定性、微观几何结构和电子性质, 并与纯硅烯及其饱和氢化结构进行了对比分析. 研究发现复合物 SiX ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的形成能都是负的, 相对于纯硅烯来说可以稳定存在. Bader 电荷分析表明, 电荷从碱金属原子转移至硅原子. 从成键方式来看, 硅烯与氢原子形成共价键, 而与碱金属原子之间形成的键主要是离子性成键, 但还存在部分共价关联成分. 能带计算表明, 锂原子饱和吸附在硅烯形成的复合物 SiLi 是直接带隙的半导体, 带隙大小为0.34 eV. 其他碱金属饱和吸附在硅烯上形成的复合物都表现为金属性.

关键词: 硅烯, 碱金属, 第一性原理, 吸附

PACS: 31.15.ae, 73.22.-f, 75.75.-c

DOI: 10.7498/aps.64.013101

1 引言

硅烯^[1](silicene)是单原子层的二维硅薄膜, 结构类似于石墨烯, 在实验上已经成功制备^[2-5]. 硅烯与石墨烯不同之处在于其蜂窝状结构是有起伏的翘曲结构, 但它具有与石墨烯类似的狄拉克型电子结构^[6]. Cahangirov等^[7]指出硅烯中的成键方式是介于 sp^2 和 sp^3 杂化轨道的混合, 不是如石墨烯中的纯 sp^2 杂化. 此外, 硅烯中具有更强的自旋-轨道耦合, 能在其狄拉克点打开约为1.55 meV的自旋-轨道耦合能隙^[8], 从而实现可观测的量子自旋霍尔效应^[9]. 硅烯具有极高的载流子迁移率, 适合制作成高效率的场效应管. 打开硅烯的能隙同时不失高的载流子迁移率是它面向电子器件应用的关键. 因此, 硅烯带隙的调控成了实现应用的关键问题. 已有研究发现由于电场引起的对称性的破坏会改变硅烯的狄拉克点能带特征^[10]. 密度泛函计

算指出可以通过改变吸附碱金属的浓度来调制硅烯带隙^[11], 由该类吸附结构构成的运输器件可作为高性能的场效应晶体管^[11-13].

有关硅烯吸附氢的研究还发现, 当硅烯全吸附氢时可转变为绝缘体^[14,15]. 且吸附氢时的带隙与吸附的构型有关, 椅式结构吸附氢是间接带隙, 而船式结构吸附是直接带隙^[16,17]. 可以通过调节吸附浓度和元素种类来改变硅烯的带隙^[18]. 关于硅烯磁性的研究^[19], 发现其半吸附氢时具有铁磁性, 带隙为0.95 eV^[20]. 对于B, N, Al, P原子吸附在硅烯超原胞中的计算研究表明^[21], B, N更适合取代吸附而Al, P则趋向表面吸附, 且硅烯吸附上述原子都表现为金属性. 硅烯纳米条带的空位研究表明空位对n型掺杂有很强的抑制作用, 但对p型掺杂的影响却很小^[22]. 硅烯吸附卤族元素F, Cl, Br, I后带隙随着吸附原子半径递增呈非单调的变化, 带隙先增大后减小^[23]. 硅烯吸附金属元素Al, Ga, In, Sn形成共价键, 而低浓度吸附Li, Na, K时近似

* 国家自然科学基金(批准号: 11374251, 11471280, 11101346)、湖南省教育厅科学研究基金(批准号: 12K046, YB2011B029)和湖南省自然科学基金(批准号: 12JJ9002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ylmao@xtu.edu.cn

成离子键^[24,25]. 若硅烯吸附碱土金属、过渡金属, 根据原子的类型和原子半径的不同可呈现出金属、半金属和半导体等不同导电性^[25]. 最近基于第一原理的计算设计还预言了通过Cu, Ag, Au, Ir, Pt等过渡金属吸附在硅烯上可构成隧穿场效应晶体管, 具有优异的应用前景^[26].

在本文中, 我们通过第一性原理计算探讨了硅烯饱和吸附碱金属元素形成新型复合物的可能性, 并研究了其电荷转移规律和电子性质. 我们发现, 硅烯与碱金属能形成稳定的饱和吸附稳定结构, 它们的电子结构与饱和氢化硅烯有很大的不同. 该类碱金属与硅烯形成的复合物可在纳电子器件中应用.

2 计算方法

我们运用基于密度泛函理论^[27,28]的平面波赝势软件包VASP^[29]进行计算. 使用PAW(Projector Augmented-Wave)赝势. 交换关联函数采用了广义梯度近似(GGA)^[30]下的PBE(Perdew-Burke-Ernzerh)^[31]形式. 为保证最后两

次迭代体系的总能差低于 10^{-6} eV, 价电子平面波截断能选取450 eV, 布里渊区的数值积分采用Monkhorst-Pack方法^[32]划分积分网格为 $25 \times 25 \times 1$. 对于体系的结构弛豫, 保证作用在每个原子上的Hellman-Feynman力小于 0.01 eV/Å, 为了消除二维硅烯层与层之间的相互作用, 在垂直于二维硅烯平面方向选取了20 Å的真空层. 以上所有用到的计算参数都经过了优化. 计算中都计及了自旋-轨道耦合.

3 计算结果和讨论

为了探索碱金属饱和吸附在硅烯上形成的复合物, 我们在研究中运用的硅烯初始结构是硅烯的原胞, 它包含的两个硅原子并不在同一平面, 如图1(a)所示. 在本文中, 我们将这种结构简写为Si, 原子的吸附位置分别位于两个硅原子的正上方, 如图1(b)和图2所示. 吸附的原子为X($X = \text{H, Li, Na, K, Rb}$), 我们将硅烯吸附原子的结构简写为SiX.

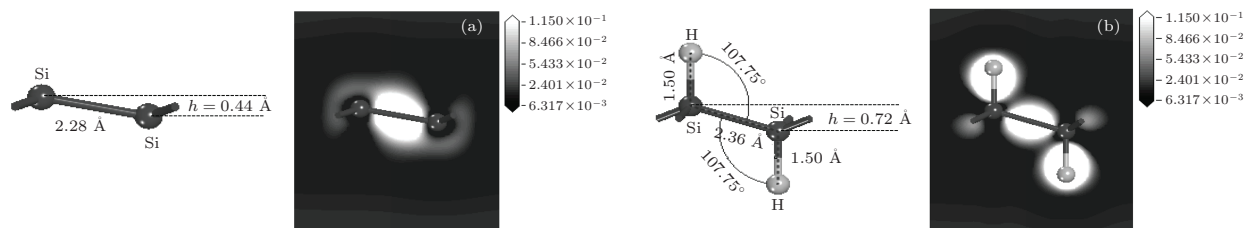


图1 纯的硅烯以及吸附氢原子后的弛豫结构和差分电荷密度(其中黑色表示Si原子, 白色表示吸附的H原子)
(a) 纯硅烯; (b) 纯硅烯吸附氢SiH

3.1 结构及稳定性

为了比较优化后结构的相对稳定性, 可以利用形成能 E_f 来表征, 它可以通过下面的公式计算: $E_f = E_{\text{total}} - n_{\text{Si}}E_{\text{Si}} - n_XE_X$, E_{total} 表示硅烯吸附原子后的总能量, n_{Si} 是硅原子的总数, E_{Si} 是每个硅原子能量, n_X 是吸附原子X($X = \text{H, Li, Na, K, Rb}$)的总数, E_X 是每个吸附的原子X能量. 负的形成能表示吸附结构有可能稳定形成, 并且形成能越小稳定性越高. 如表1所示: 我们发现形成能 E_f 是负值, 表明不论是硅烯与氢形成复合物还是与碱金属形成饱和吸附的复合物都是放热反应, 同时也表明结构是可以稳定存在的. 纯硅烯的形成能是 -7.94 eV, 而硅烯与氢的饱和复合物的形成能为 -13.62 eV, 这要比纯硅烯的形成能小, 说明硅烯

氢化物要比纯的硅烯稳定. 对应于硅烯与碱金属的复合物SiX($X = \text{Li, Na, K, Rb}$)形成能分别为 -12.55 eV, -10.95 eV, -10.31 eV, -9.98 eV, 可以看出硅烯吸附Li时形成能最小, 该种饱和吸附形成SiLi的复合结构是该类饱和吸附结构中最稳定的. 还可发现形成能随着X原子半径的增大而增大, 即稳定性随着碱金属半径增大而降低. 已有研究表明^[11,33], 碱金属和硅原子间的稳定性最主要的由正负电荷之间的静电吸引以及电子-电子泡利排斥作用决定. 通过电荷分析, 我们发现随着碱金属半径增大电荷转移量减小(如表1所示), 从而引起库仑相互作用减弱. 相对的, 在碱金属与Si之间的电子-电子泡利排斥作用下, 随着碱金属原子半径增大, Si-X之间的距离更大. 此外碱金属原子和Si原子之间还存在较弱的共价关联作用^[11,33]. 我

们具体的分析发现Si-X间存在一定的电荷密度交叠. 通过电荷密度比对发现随着碱金属原子的原子半径增大, 碱金属原子和硅原子间的电荷密度交叠程度依次减小, 从而也减弱了杂化成键相互作用.

为了便于比较, 我们首先对硅烯进行了结构优化, 如图1(a)所示. 优化后的晶格常数 a 为3.868 Å, 硅原子间的最近距离为2.277 Å, 这些参数都与先前的研究很好地符合^[6]. 从图1和表1我们可以看到纯的硅烯和硅烯吸附氢(SiH)的优化后的结构参数. 从弯曲高度可以发现, 在吸附氢以后弯曲高度由纯的0.44 Å变为0.72 Å, 这个结果与文献报道一致^[14-17]. 从图2和表1可以看出, 饱和吸附碱金属的情况下形成的复合物SiX ($X = \text{Li, Na, K, Rb}$),

其弯曲高度比纯的硅烯要大, 并且弯曲高度随着原子半径的增大略有增加. 由图1可以看出, SiH中Si—Si键长 $d_{\text{Si-Si}}$ 也由2.28 Å增大为2.36 Å, Si—H键长 $d_{\text{Si-H}}$ ($X = \text{H}$) 键长为1.50 Å. 从图2和表1可见 $d_{\text{Si-Si}}$ 与 $d_{\text{Si-X}}$ ($X = \text{Li, Na, K, Rb}$) 都是随着原子半径的增大呈递增趋势, 并且 $d_{\text{Si-X}}$ 随着原子增大变化的很快, 分别为2.63 Å, 2.96 Å, 3.38 Å, 3.51 Å. 与纯硅烯相比, 硅烯饱和吸附碱金属原子在优化后结构发生了较大的形变, 随着碱金属原子半径的增大 $d_{\text{Si-X}}$ 增大. 如前所述, 这一方面是由于碱金属与硅原子间的库仑力减小, 另一方面是随着碱金属原子半径增大减弱了与硅原子之间的共价相互作用导致的.

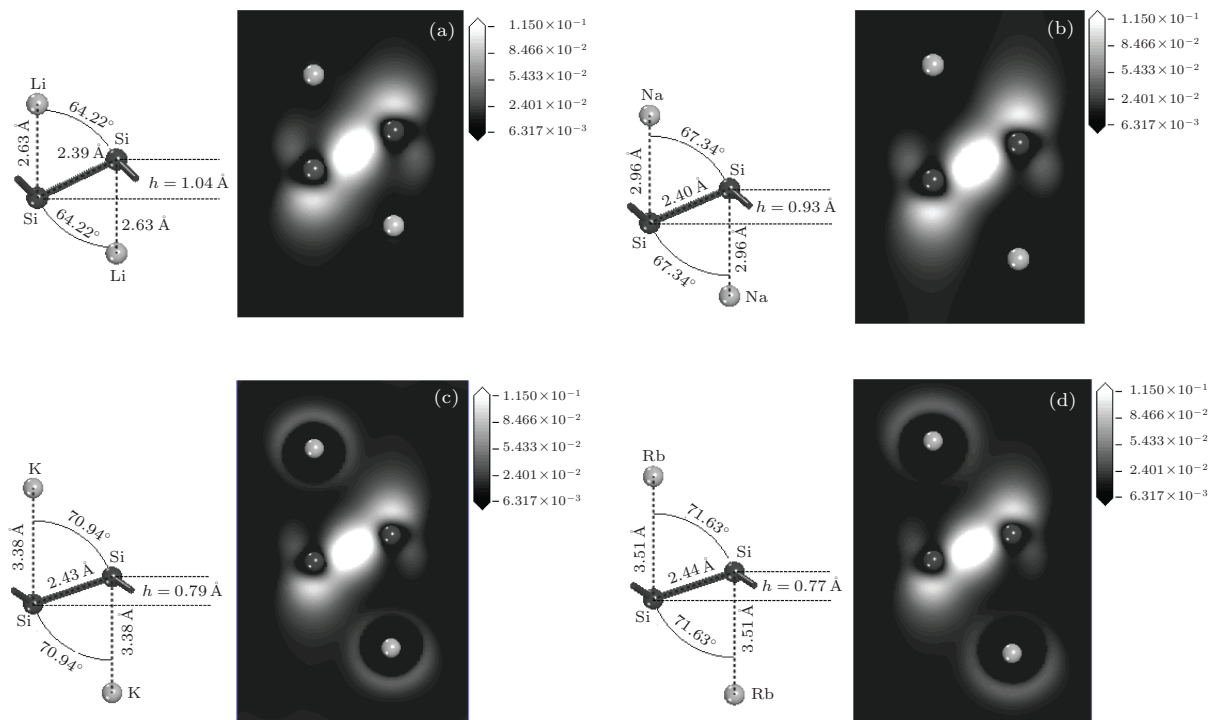


图2 硅烯饱和吸附碱金属原子的弛豫结构和差分电荷密度 (其中黑色表示Si原子, 白色表示吸附的原子(Li, Na, K, Rb)) (a) SiLi; (b) SiNa; (c) SiK; (d) SiRb

表1 硅烯和SiX ($X = \text{Li, Na, K, Rb}$) 的计算结果 (E_f 表示形成能, $d_{\text{Si-Si}}$ 表示Si-Si原子间的距离, $d_{\text{Si-X}}$ 表示Si与吸附的原子间的距离, $\alpha_{\text{X-Si-Si}}$ 表示的是吸附的原子X与Si, Si原子间的角度, h 表示的翘曲高度, ρ^{Si} 和 ρ^{X} 分别表示的是Si和X原子的得失电子数, 其中“-”表示的失去电子, Δ 表示的是能带带隙)

SiX	E_f/eV	$d_{\text{Si-Si}}/\text{\AA}$	$d_{\text{Si-X}}/\text{\AA}$	$\alpha_{\text{X-Si-Si}}/(\text{^\circ})$	$h/\text{\AA}$	$\rho^{\text{Si}}/\text{e}$	ρ^{X}/e	Δ/eV
Si	-7.94	2.28			0.44			0.00147
SiH	-13.62	2.36	1.50	107.75	0.72	-0.59	0.58	2.17
SiLi	-12.55	2.39	2.63	64.22	1.04	0.84	-0.82	0.34
SiNa	-10.95	2.40	2.96	67.34	0.93	0.66	-0.65	M
SiK	-10.31	2.43	3.38	70.94	0.79	0.43	-0.45	M
SiRb	-9.98	2.45	3.51	71.63	0.77	0.40	-0.40	M

3.2 电子结构及性质

由图 1 中的优化后结构和差分电荷密度图可以看出成键方式和电荷转移情况. Si 与 H 的键长即 $d_{\text{Si-H}}$ 等于 1.50 Å, 为共价键. 由 Bader 电荷分析发现, Si 原子转移电荷给 H 原子, 而对于吸附碱金属原子的情况却是碱金属原子转移电荷给硅原子, 具体见表 1. 对应的差分电荷密度图(图 1 和图 2) 定性地反映了电荷转移趋势. 在差分电荷密度图 1 和图 2 中, 刻度标尺的正值表示获得电子, 负值表示失去电子. 由差分电荷图 1 (b) 可以看出, 电荷集中在氢原子附近, 反映了硅原子向氢原子转移电荷的特征. 由图 1 (b) 中还可以看到, H-Si-Si 间的键角 $\alpha_{\text{H-Si-Si}}$ 等于 107.75°, 这与 sp^3 杂化的 109.28° 接近, 符合已有研究表明的硅烯的氢化物构成 sp^3 杂化键的结论 [18]. 由 Bader 电荷分析和差分电荷密度图都可以看出, 碱金属原子转移电荷给硅原子. 由差分电荷的分布可以看出硅原子与碱金属原子间主要是离子键 [33]. 由于离子键是由库仑力相互作用产生的, 随着碱金属原子半径增大, X 原子与 Si 原子间的库仑作用减弱, 所以随着原子半径增大原子之间的作用力就减小, 稳定性降低. 硅烯饱和吸附碱金属形成的复合物 SiX ($X = \text{Li},$

Na, K, Rb) 构成的键角在 64.22° 至 71.63° 之间, 很明显硅烯饱和吸附碱金属构成的并不是 sp^3 杂化. 由表 1 我们还可发现, 硅烯与碱金属形成的复合物 SiX ($X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) 的角度也随着原子半径的增大而增大.

硅烯与石墨烯一样具有蜂窝状结构, 在布里渊区中的 k 和 k' 点费米能级处价带和导带相接触, 能带表现为线性色散, 这与石墨烯能带结构相似. 但是, 由于翘曲结构会使得硅烯中的自旋-轨道耦合 (SOC) 较强, SOC 会导致在狄拉克点处打开一个能隙, 通过计算其大小为 1.47 meV, 这与文献的结果一致 [21,25]. 从图 3 (b) 可以看出, 打开带隙是硅的 p_z 轨道起主要作用. 图 3 (c) 显示硅烯与氢的复合物是一种间接带隙的半导体, 对应的带隙大小为 2.17 eV. 价带顶和导带底分别位于布里渊区的 Γ 点和 M 点处. 从部分态密度 (PDOS) 图 3 (c) 可以看出, 硅烯与氢的复合物的价带上边缘能带主要是 Si 原子的 p_y 轨道, 而导带的下边缘能带主要由 Si 原子的 s 轨道组成. 这一计算结果与已有文献关于硅烯吸附氢原子的电子结构报道是一致的 [14].

图 4 给出的是硅烯吸附金属性很强的碱金属原子 (Li, Na, K, Rb) 的能带-态密度-部分态密度图,

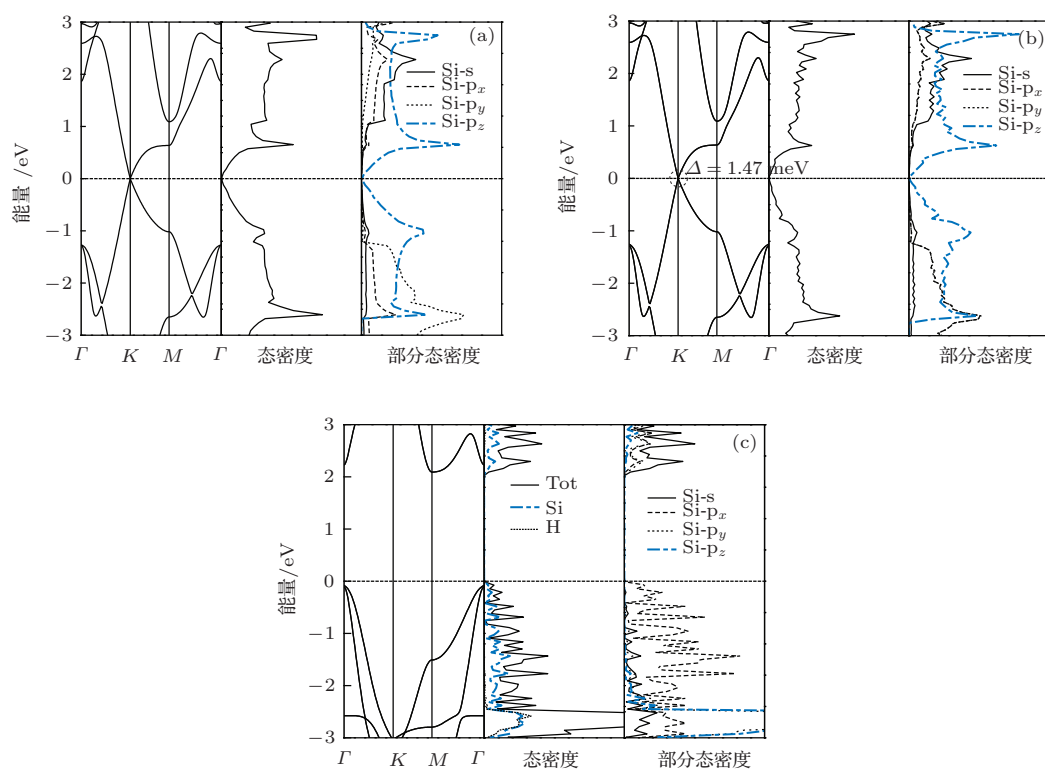


图 3 硅烯和氢饱和硅烯的能带和态密度 (a) 无自旋-轨道耦合计算; (b) 自旋-轨道耦合计算 (带圆圈插图为能带 K 点费米面附近区域放大); (c) SiH . 能量 0 处的水平虚线表示费米面

从图中我们可以看出只有硅烯吸附锂的情况有带隙. 在图 4(a) 中可见, 硅烯与锂的复合物是一种直接带隙的半导体, 对应带隙大小为 0.34 eV. 价带顶和导带底都位于布里渊区的 Γ 处. 从部分态密度可以看出, 硅烯与锂的复合物的价带上边缘能带主要是由 Si 原子的 p_z 轨道形成的, 而导带的下边缘能带主要由 Si 原子的 s 轨道组成, 与已有报道一致^[20]. 而硅烯饱和和吸附 Na, K, Rb 原子时却没有和饱和吸附 Li 原子时一样打开带隙, 表现出金属

性. 从图 4 的能带图我们可以看出, 硅烯吸附 Na, K, Rb 原子时费米面下移到导带中, 表现出 n 型掺杂的特征. 这一特征也反映了在构成的复合体系中碱金属原子转移电荷给硅原子. 如前所述, 硅烯与碱金属原子间形成的主要是离子键, 而随着原子半径的增大, 离子键的键能减小, 硅原子与碱金属 Na, K, Rb 原子之间的相互作用也就越来越弱, 因此不能打开带隙. 由于碱金属原子转移电荷给硅原子, 因此硅烯由半金属性质转变为金属性质.

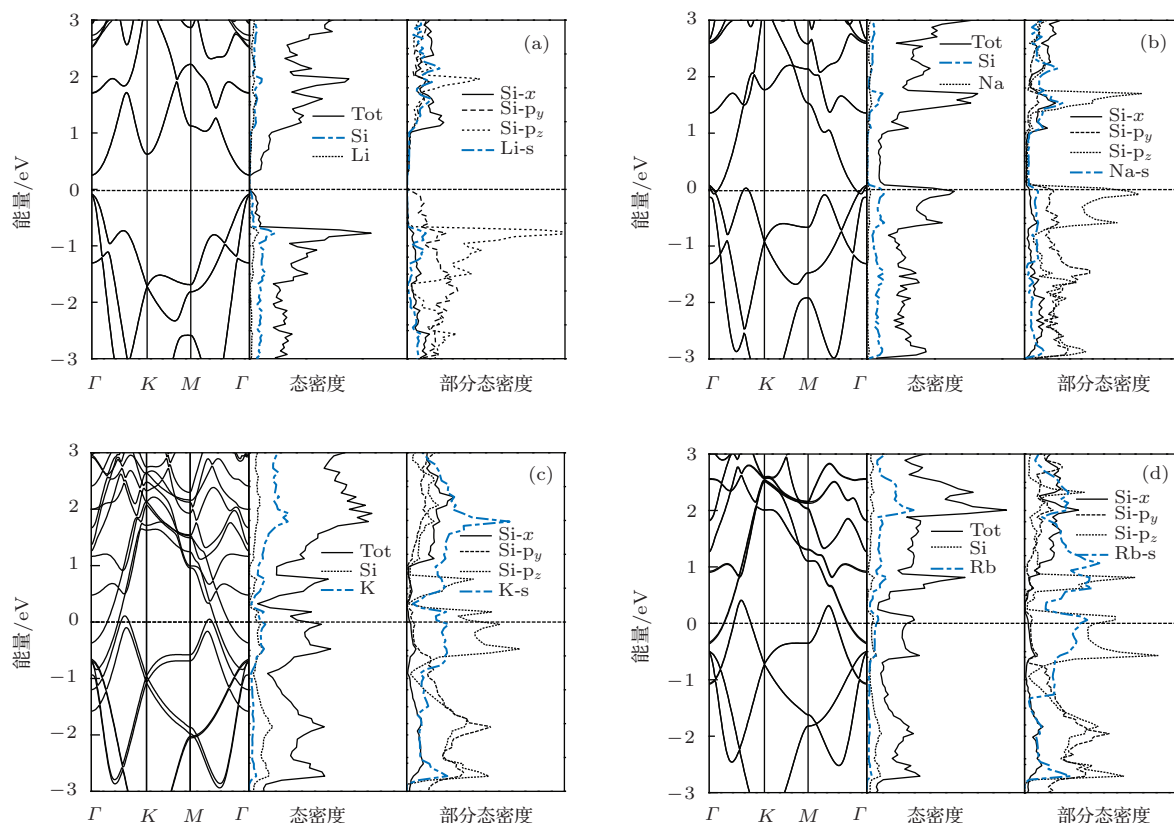


图4 硅烯饱和和吸附碱金属形成的复合物 SiX 的能带结构和态密度 (能量 0 处的水平虚线表示费米面) (a) SiLi; (b) SiNa; (c) SiK; (d) SiRb

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理自旋-轨道耦合计算, 对比研究了纯硅烯、硅烯饱和和吸附氢和硅烯饱和和吸附碱金属原子的稳定性、微观几何结构和电子性质. 通过研究发现所有硅烯饱和和吸附碱金属形成的复合物结构的形成能都是负值, 比纯硅烯具有更高的相对稳定性. 由电荷转移方面可以看出, 硅烯与氢形成复合物时是 Si 原子转移电荷给 H 原子, 而饱和吸附碱金属元素原子时却是相反的电荷转移情况, 即由碱金属元素原子转移电子给硅原子. 从成键方式来看, 硅烯与氢原子形成共价

键, 而与碱金属元素原子主要形成离子键, 且具有部分共价关联成分. 从优化后的几何结构角度, 我们可以得出硅烯与氢的复合物表现为 sp^3 杂化, 而硅烯与碱金属元素原子却没有构成 sp^3 杂化. 由能带图中我们可以看出硅烯饱和和吸附氢原子时有带隙打开, 而饱和吸附碱金属原子除了锂打开带隙以外, 吸附其他几种原子都表现为 n 型掺杂特征. 在实验上, 饱和和氢化石墨烯结构 Graphane 可通过将石墨烯放在离子体的氢气中实现^[34]. 比起石墨烯饱和和吸附氢的结构, 硅烯饱和和吸附碱金属的新型复合物还有待合成. 我们的研究有助于实验上进一步制备由碱金属和硅烯构成的新型结构, 并有利于硅烯在纳米电子器件和高容量存储器方面的应用.

参考文献

- [1] Guzman-Verri G G, Voon L C L Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131
- [2] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [3] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [4] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [5] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [6] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [7] Chen L, Wu K H 2013 *Acta Phys. Sin.* **42** 9 (in Chinese) [陈岚, 吴克辉 2013 物理学报 **42** 9]
- [8] Liu C C, Jiang H, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430
- [9] Liu C C, Feng W X, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [10] Rowlands D A, Zhang Y Z 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037101
- [11] Quhe R G, Fei R X, Liu Q H, Zheng J X, Li H, Xu C Y, Ni Z Y, Wang Y Y, Yu D P, Gao Z X, Lu J 2013 *Sci. Rep.* **2** 853
- [12] Ni Z Y, Liu Q H, Tang K C, Zheng J X, Zhou J, Qin R, Gao Z X, Yu D P, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113
- [13] Drummond N D, Zólyomi V, Fal'ko V I 2012 *Phys. Rev. B* **85** 075423
- [14] Lew Yan Voon L C, Sandberg E, Aga R S, Farajian A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
- [15] Osborn T H, Farajian A A, Pupysheva O V, Aga R S, Lew Yan Voon L C 2011 *Chem. Phys. Lett.* **511** 101
- [16] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [17] Ding Y, Wang Y L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083102
- [18] Huang B, Xiang H J, Wei S H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 145502
- [19] Wang S K, Tian H Y, Yang Y H, Wang J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017203
- [20] Zhang C W, Yan S S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4163
- [21] Sivek J, Sahin H, Partoens B, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085444
- [22] Liu Y, Liang P, Shu H B, Cao D, Dong Q M, Wang L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 067304
- [23] Gao N, Zheng W T, Jiang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 257
- [24] Lin X Q, Ni J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 075440
- [25] Sahin H, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085423
- [26] Ni Z Y, Zhong H X, Jiang X H, Quhe R G, Luo G F, Wang Y Y, Ye M, Yang J B, Shi J J, Lu J 2014 *Nanoscale* **6** 7609
- [27] Lei T M, Wu S B, Zhang Y M, Guo H, Chen D L, Zhang Z Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067301 (in Chinese) [雷天民, 吴胜宝, 张玉明, 郭辉, 陈德林, 张志勇 2014 物理学报 **63** 067301]
- [28] Zhang Z H, Zhou T G, Zuo X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083102 (in Chinese) [张召富, 周铁戈, 左旭 2013 物理学报 **62** 083102]
- [29] Tang Y N, Yang Z X, Dai X Q 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 224704
- [30] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [31] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Clotet A, Ricart J M, Rubio J, Illas F 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1581
- [34] Savchenko A 2009 *Science* **323** 589

First-principles study on saturated adsorption of alkali metal atoms on silicene^{*}

Huang Yan-Ping¹⁾ Yuan Jian-Mei^{2)†} Guo Gang¹⁾ Mao Yu-Liang^{1)3)‡}

1) (*Faculty of Materials, Optoelectronic and Physics, Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Devices, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

2) (*Faculty of Mathematics and Computational Science, Hunan Key Laboratory for Computation and Simulation in Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

3) (*State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 15 July 2014; revised manuscript received 4 September 2014)

Abstract

Based on density functional first-principles calculations, we study the stability, micro-geometry, and electronic properties of alkali metal atoms adsorbed on silicene, and perform the comparison between pure and hydrogen-saturated silicenes. We found that all the formation energies of SiX ($X = \text{Li, Na, K and Rb}$) are negative, indicating that the relative structural stability of these new compounds is higher than silicene. Bader charge analysis shows that electric charge is transferred from Si atoms to H atoms in SiH compound, but in SiX the direction of charge transfer is opposite, i.e., the charge is transferred from alkali metal atoms to Si atoms. From the viewpoint of chemical bonding, it can be regarded that valence bond is formed between Si atoms and H atoms, and the bonds between Si and alkali metal atoms are mainly ionic, but there exists covalent contribution. From the band structure calculations, it is also found that the new type compound SiLi is a semiconductor with a direct band gap of 0.34 eV; however, all the other compounds of SiX ($X = \text{Na, K and Rb}$) exhibit metallic property.

Keywords: silicene, alkali metal, first-principles, adsorption

PACS: 31.15.ae, 73.22.-f, 75.75.-c

DOI: 10.7498/aps.64.013101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374251, 11471280, 11101346), by the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 12K046, YB2011B029), and the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. 12JJ9002).

† Corresponding author. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

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