

GaAs(111) 表面硅烯、锗烯的几何及电子性质研究

张弦 郭志新 曹觉先 肖思国 丁建文

Atomic and electronic structures of silicene and germanene on GaAs(111)

Zhang Xian Guo Zhi-Xin Cao Jue-Xian Xiao Si-Guo Ding Jian-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 186101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.186101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

B/N 掺杂类直角石墨烯纳米带器件引起的整流效应

Rectifying behaviors induced by B/N-doping in similar right triangle graphene devices

物理学报.2015, 64(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196101>

虹彩环形结构氧化铝薄膜的制备与研究

Preparation and study of anodic alumina thin films with rainbow rings

物理学报.2015, 64(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076102>

水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征

Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究

Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan

物理学报.2014, 63(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076102>

丝素氨基酸寡肽链生长过程中的尺寸效应

Size effect of silk fibroin peptide chains in the growth process

物理学报.2013, 62(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.236101>

专题: 计算物理的近期发展和应用

GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及
电子性质研究*张弦 郭志新[†] 曹觉先 肖思国 丁建文

(湘潭大学物理与光电工程学院, 纳米物理与稀土发光研究所, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2015年3月3日收到; 2015年4月27日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究了硅烯、锗烯在 GaAs(111) 表面的几何及电子结构. 研究发现, 硅烯、锗烯均可在 As-中断和 Ga-中断的 GaAs(111) 表面稳定存在, 并呈现蜂窝状六角几何构型. 形成能计算结果证明了其实验制备的可行性. 同时发现硅烯、锗烯与 GaAs 表面存在共价键作用, 这破坏了其 Dirac 电子性质. 进一步探索了利用氢插层恢复硅烯、锗烯 Dirac 电子性质的方法. 发现该方法可使 As- 中断面上硅烯、锗烯的 Dirac 电子性质得到很好恢复, 而在 Ga-中断面上的效果不够理想. 此外, 基于原子轨道成键和杂化理论揭示了 GaAs 表面硅烯、锗烯能带变化的物理机理. 研究结果为硅烯、锗烯在半导体基底上的制备及应用奠定了理论基础.

关键词: 硅烯, 锗烯, Dirac 电子, GaAs 表面

PACS: 61.46.-w, 73.22.-f, 68.43.Bc, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.64.186101

1 引言

众所周知, 石墨烯是由碳原子组成的蜂窝状六角二维结构, 其 s 电子与 p_x , p_y 电子形成 sp^2 杂化, 而剩余的 $p_z(\pi)$ 电子满足无质量 Dirac 方程, 使石墨烯费米能级 (E_F) 附近出现线 Dirac 锥^[1]. 因而石墨烯表现出非常新奇的物性, 如反常量子霍尔效应^[2,3]、奇异磁序等^[4,5]. 同时石墨烯具有超高的电子迁移率^[6], 被视为理想的半导体纳米材料. 然而石墨烯与以硅 (Si)、锗 (Ge) 为基础的现代半导体工艺相融合的问题成为其广泛应用的重要瓶颈.

最近理论研究发现, 同为第 IV 主族的 Si, Ge 也可形成稳定的蜂窝状六角二维结构, 并被称为硅烯 (silicene) 和锗烯 (germanene)^[7]. 与石墨烯类似, 硅烯、锗烯的 π 电子也使其费米能级附近出现 Dirac 锥. 因而它们不但具有与石墨烯相比拟的优异物性, 并且由于自旋-轨道作用更为显著, 其在自

旋量子霍尔效应等方面物性更为优异^[8]. 加之其与现代半导体工艺更好衔接的特性, 这些使硅烯、锗烯成为很有前途的半导体纳米材料.

由于自然界中不存在类似块体石墨的硅、锗结构, 硅烯、锗烯一般只能通过基底生长的方式获得. 自 2012 年以来, 人们已经在 Ag(111), Ir(111) 以及 $ZrB_2(0001)$ 表面生长出硅烯^[9-12]; 2014 年又在 Au(111) 和 Pt(111) 基底上生长出锗烯^[13,14]. 然而这些基底存在两方面缺陷: 1) 它们与硅烯、锗烯间相互作用很强, 这将破坏硅烯、锗烯的 Dirac 电子性质^[15-17], 而且硅烯、锗烯也很难从基底上剥离出来; 2) 它们都是金属性的, 这会对硅烯、锗烯作为半导体器件的应用产生影响. 因此, 探索适合硅烯、锗烯生长, 并且能够保持其 Dirac 电子性质的新型半导体基底是一个非常重要的研究课题.

本文基于第一性原理方法研究硅烯、锗烯在不同中断面的 GaAs(111) 表面生长的可行性及其

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204259, 11374252, 11474245, 51372214)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2015JJ6106)、新世纪优秀人才计划 (批准号: NCET-12-0722) 和教育部长江学者和创新团队计划 (IRT13093) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zxguo08@gmail.com

几何、电子性质. 发现硅烯、锗烯均可在As-中断和Ga-中断的GaAs(111)表面稳定存在, 形成能计算结果证明了其实验生长的可行性. 同时发现硅烯、锗烯与GaAs表面存在共价键作用, 破坏了其Dirac电子性质. 在此基础上, 探索了利用氢(H)插层使GaAs(111)表面的硅烯、锗烯恢复其Dirac电子性质的方法.

2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的VASP软件包来实现结构优化^[18,19]. 计算中采用投影缀加波方法(projector augmented waves, PAW)^[20]描述离子实与价电子之间的相互作用, 而交换关联函数采用可以考虑van der Waals作用的vdW-DF(optB86b交换关联形式)^[21]; 计算中采用 $14 \times 14 \times 1$ 的Monkhorst-Pack的K点网格; 结构优化的收敛标准采用Hellmann-Feynman力均小于 0.01 eV/\AA . 我们使用5层GaAs来模拟GaAs(111)表面, 每个GaAs层的定义与单层硅烯、锗烯相同. GaAs真空层厚度取为 14 \AA , 同时其晶格常数取为 4.0 \AA (由块体GaAs晶格常数的实验值得来). 为了探索GaAs基底对硅烯、锗烯的影响, 我们将 1×1 的硅烯、锗烯放在 1×1 GaAs(111)表面上, 相应的晶格失配度分别为3.5%和1.3%(基于vdW-DF计算得到硅烯、锗烯晶格常数分别为 3.86 \AA , 4.05 \AA).

GaAs(111)表面有As-中断和Ga-中断两种^[22]. 由于Ga和As处于周期表中不同主族, 不同中断面对硅烯、锗烯影响也不同, 因此本文同时研究了两种中断面的情况. 为了方便表述, 对于硅烯(锗烯)在As-中断面的结构, 简记为Si(Ge)-AsGa; 相应地, 对于其在Ga-中断面的结构, 简记为Si(Ge)-GaAs. 同理, 对于有H插层的情况分别标记为Si(Ge)-HAsGa和Si(Ge)-HGAs.

3 结果分析与讨论

3.1 GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及电子性质

图1给出了硅烯、锗烯在As-中断[图1(a), (c)]和Ga-中断[图1(b), (d)] GaAs(111)表面的优化结构. 如图1所示, GaAs表面上硅烯、锗烯仍呈蜂窝状六角结构并且垂直于表面方向存在起伏(buckling), 这与其悬浮状态(free-standing)的结构类

似^[7]. 表1给出了图1中4种结构的具体能量、结构参数. 如表1所列, 硅烯、锗烯与GaAs基底的最小距离在 $2.50\text{--}2.58 \text{ \AA}$ 之间. 考虑到Si, Ge, As, Ga原子共价半径分别为 $1.11, 1.25, 1.14, 1.36 \text{ \AA}$ ^[23], 这说明硅烯、锗烯与GaAs基底间存在共价键作用.

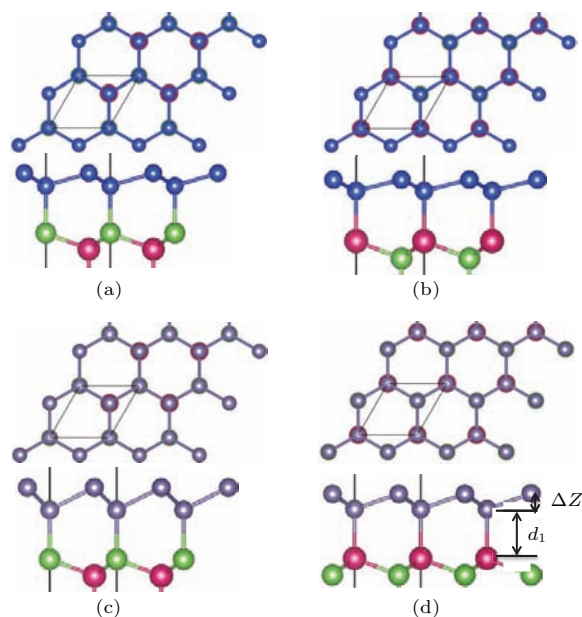


图1 硅烯、锗烯在As-中断和Ga-中断GaAs(111)表面的优化结构示意图 (a) 硅烯在As-中断面的结构(Si-AsGa); (b) 硅烯在Ga-中断面的结构(Si-GaAs); (c) 锗烯在As-中断面的结构(Ge-AsGa); (d) 锗烯在Ga-中断面的结构(Ge-GaAs); 每幅图中, 上图为俯视图, 下图为侧视图; 蓝色为Si原子, 紫灰色为Ge原子, 绿色为As原子, 紫红色为Ga原子; $\Delta Z(\text{\AA})$ 为硅烯、锗烯的buckling值, d_1 代表硅烯、锗烯与GaAs(111)表面间的距离

Fig. 1. Top (upper panels) and side (bottom panels) views of geometry structures of silicene and germanene on the As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces: (a) silicene on As-terminated GaAs(111) surface (Si-AsGa); (b) silicene on Ga-terminated GaAs(111) surface (Si-GaAs); (c) germanene on As-terminated GaAs(111) surface (Ge-AsGa); (d) germanene on Ga-terminated GaAs(111) surface (Ge-GaAs). The blue, purple gray, green, and magenta balls depict the Si, Ge, As and Ga atoms, respectively. ΔZ and d_1 represent the buckling of silicene/germanene and the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, respectively. The unit cell is indicated by the solid black lines.

表1中给出了硅烯、锗烯在GaAs(111)表面的结合能(E_b), 其定义 $E_b = (E_{\text{GaAs}} + E_{\text{add}} - E_{\text{tot}})/N$, 其中 E_{GaAs} 为GaAs基底的能量, E_{add} 为free-standing硅烯(锗烯)的能量, E_{tot} 为整个体系的能量, N 为硅烯(锗烯)的原子数. 因此, 结合能是描述把free-standing硅烯(锗烯)放置于GaAs基底获得的能量. 如表1所列, 4种结构

的 E_b 均在 0.56—1.37 eV 每个 Si (Ge) 原子 [简记为: eV/Si(Ge)] 之间, 比通常 van der Waals 作用的 E_b 大了 10 倍, 进一步说明硅烯、锗烯与基底间存在共价键作用. 此外, 对比 free-standing 硅烯、锗烯的 buckling (本文中硅烯为 0.48 Å, 锗烯为 0.70 Å), GaAs 表面上硅烯、锗烯的 buckling 明显增大 (表 1). 这主要是一半数目的 Si, Ge 原子与 GaAs 表面原子形成共价键, 从而使硅烯、锗烯 sp^3 杂化属性更强导致的.

表 1 中还给出了硅烯、锗烯在 GaAs 表面的形成能 (E_c), 其定义为: $E_c = (E_{GaAs} + N\mu - E_{tot})/N$, 其中 μ 为 Si(Ge) 的化学式 [本文中取为孤立 Si (Ge) 原子的总能], E_{GaAs} , E_{tot} 和 N 的意义与结合能中的相同. 形成能是实验上能否在 GaAs 表面生长出硅烯、锗烯的重要判据. 从表中可以看到, GaAs 表面硅烯、锗烯的 E_c 明显高于 free-standing 硅烯 (4.75 eV/Si)、锗烯 (4.02 eV/Ge) 的 E_c . 此外, 硅烯在 As-中断面的 E_c 明显高于块体硅的 E_c (5.53 eV/Si), 其在 Ga-中断面的 E_c 也与实验上广泛制备的 Ag(111) 表面 3×3 硅烯的 E_c (5.41 eV/Si) 非常接近 [9]. 这些说明硅烯可同时在 As, Ga 两种中断面的 GaAs(111) 制备出来. As, Ga 两种

GaAs 中断面上锗烯的 E_c 均与其块体结构的 E_c (4.649 eV/Ge) 非常接近, 表明其在 GaAs(111) 上的制备也是可行的.

表 1 硅烯、锗烯在 GaAs(111) 表面优化构型的能量、几何参数. E_c 和 E_b 分别为形成能和结合能; d_1 为硅烯、锗烯与 GaAs(111) 表面间的距离; d_2 为硅烯、锗烯与 H 原子层间的距离; ΔZ 为硅烯、锗烯的 buckling 值.

Table 1. Calculated cohesive energy (E_c), binding energy (E_b) and structural parameters for silicene/germanene on As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces with and without H intercalation. d_1 represents the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, and d_2 represents the distance between silicene/germanene and the intercalated H atoms. ΔZ is the buckling of silicene/germanene.

	E_c /eV	E_b /eV	d_1 /Å	d_2 /Å	Z /Å
Si-AsGa	6.075	1.37	2.50	—	0.7
Si-GaAs	5.391	0.68	2.55	—	0.56
Ge-AsGa	4.580	0.56	2.53	—	1.14
Ge-GaAs	4.654	0.64	2.58	—	0.8
Si-HAsGa	—	0.19	3.82	2.22	0.47
Si-HGaAs	—	0.21	3.49	1.78	0.61
Ge-HAsGa	—	0.18	3.86	2.28	0.75
Ge-HGaAs	—	0.21	3.59	1.91	0.95

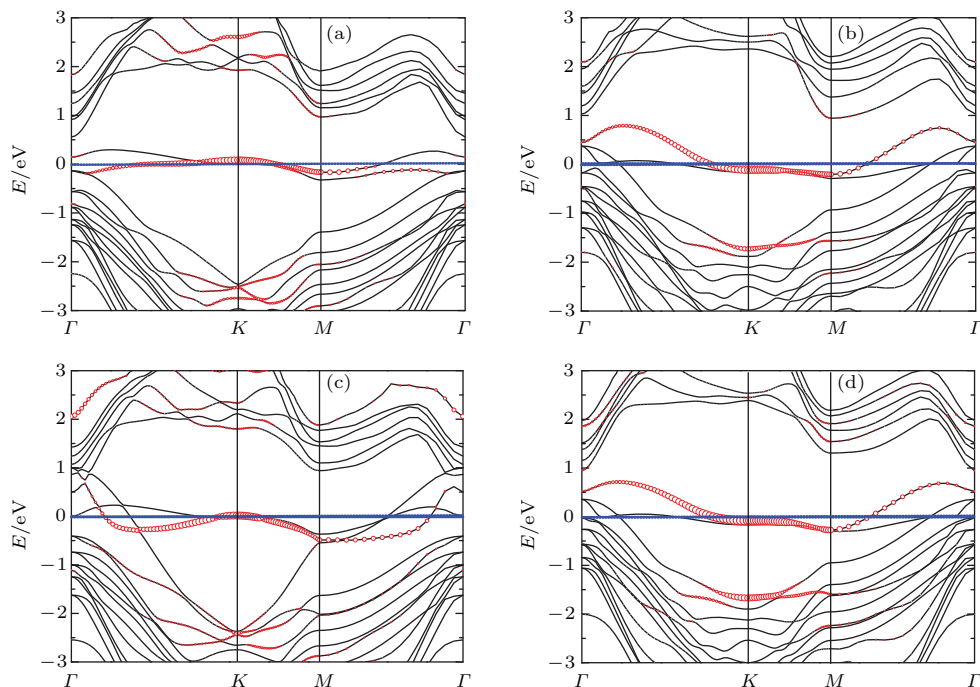


图 2 (a) Si-AsGa 的电子能带; (b) Si-GaAs 的电子能带; (c) Ge-AsGa 的电子能带; (d) Ge-GaAs 的电子能带; 蓝色虚线代表费米能级, 红圈标注的能带表示硅烯、锗烯中具有 π 电子特性的能带

Fig. 2. Calculated energy bands of silicene and germanene on the As- and Ga-terminated GaAs(111) surfaces: (a) energy bands of Si-AsGa; (b) energy bands of Si-GaAs; (c) energy bands of Ge-AsGa; (d) energy bands of Ge-GaAs. The Fermi energy is indicated by the blue lines. The energy bands with π -orbital characters are indicated by the red lines.

我们进一步计算了图1中4种结构的电子能带(如图2所示). 通过仔细分析, 并没有在其费米面附近找到具有Dirac特性的线性能带. 进一步对不同能带波函数的Kohn-Sham轨道投影分析发现, 4种结构的 E_F 处均存在一条 π 特性能带(如图中红圈所示). 但是该能带在布里渊区 K 点附近没有线性色散特征, 因而丧失了Dirac电子性质. 究其原因主要是硅烯、锗烯与GaAs基底间的共价键作用引起的: 硅烯、锗烯底层原子与GaAs表面原子成键, 构成 sp^3 杂化, 因而其本征的 sp^2 杂化属性被破坏.

3.2 氢插层的GaAs(111)表面硅烯、锗烯的几何及电子性质

以上结果表明, 硅烯、锗烯均可在As-中断和Ga-中断的GaAs(111)表面制备出来, 但其与GaAs表面间的共价键作用使其失去Dirac电子性质. 因此还要进一步探索削弱其与GaAs表面间相互作用, 恢复其Dirac电子性质的方法. 最近我们研究中发现氢插层的方法可使Si(111)表面的顶层与其下面的Si层分离, 并且H原子会留在下面的Si(111)表面上; 分离出来的Si顶层会形成free-standing硅烯结构, 并具有很好的Dirac电子特性^[15,16]. 我们将这种思想应用于分离硅烯(锗烯)与GaAs表面. 实验上Starke等曾利用氢插层方法成功地将石墨烯与SiC(0001)表面分离, 使其恢复Dirac电子性质^[24], 说明该方法在实验技术上是可行的.

图3给出了硅烯、锗烯在不同GaAs(111)中断面上氢插层的初始结构和优化结构. 在初始结构中, H原子位于成共价键的Si, Ge与Ga, As表面原子中间; 结构弛豫后, H原子留在GaAs表面并与其表面原子成键(形成HAs-, HGa-中断面), 而硅烯、锗烯垂直于表面向上移开. 表1中给出了图3中4种优化结构的具体能量、几何参数. 氢插层后, 硅烯、锗烯与GaAs表面距离增大到3.49—3.86 Å, 这说明其与GaAs表面间仅存弱的van der Waals作用. 此外, 在As-中断面上硅烯、锗烯与H原子间距离分别为2.22 Å (Si-HAsGa), 2.28 Å (Ge-HAsGa), 而在Ga-中断面上分别为1.78 Å (Si-HGaAs), 1.91 Å (Ge-HGaAs). 考虑到H原子半径为0.53 Å, Si, Ge原子半径分别为1.11 Å, 1.25 Å^[23], As-中断面上硅烯、锗烯与H原子层子间距离比Si, Ge原子与H原子半径之和大30%左右, 原子间作用强度介于共价键与

van der Waals键之间; 而Ga-中断面的结构中, 该距离仅比对应的原子半径之和大8%左右, 仍属共价键作用范畴. 这个差异主要是As, Ga原子电负性不同导致的(As, Ga电负性值分别为2.0, 1.5). As原子电负性高, 其与H原子轨道杂化强烈,

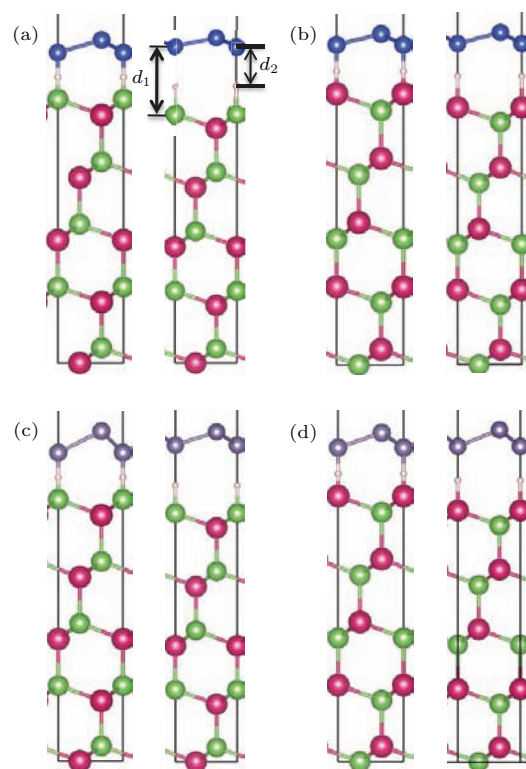


图3 硅烯、锗烯在As-中断和Ga-中断GaAs(111)表面的氢插层结构 (a) 硅烯在As-中断面上氢插层的结构(Si-HAsGa); (b) 硅烯在Ga-中断面上氢插层的结构(Si-HGaAs); (c) 锗烯在As-中断面上氢插层的结构(Ge-HAsGa); (d) 锗烯在Ga-中断面上氢插层的结构(Ge-HGaAs); 每幅图中, 左图为初始结果, 右图为优化后结构, 品红色为H原子, 其他原子颜色的定义同图1; d_1 代表硅烯、锗烯与GaAs(111)表面间的距离; d_2 代表硅烯、锗烯与H原子层间的距离

Fig. 3. Side views of geometry structures of silicene and germanene on H intercalated GaAs(111) surfaces before (left panels) and after (right panels) optimization: (a) silicene on As-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Si-HAsGa); (b) silicene on Ga-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Si-HGaAs); (c) germanene on As-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Ge-HAsGa); (d) germanene on Ga-terminated GaAs(111) surface with H intercalation (Ge-HGaAs). The pink balls represent H atoms, and the color codes for the Si, Ge, As, and Ga atoms are the same as in figure 1. The unit cell is indicated by the solid black lines. d_1 represents the distance between silicene/germanene and GaAs(111) surface, and d_2 represents the distance between silicene/germanene and the intercalated H atoms.

因而H插层上方的硅烯、锗烯原子(电负性值同为1.8)与H原子轨道杂化效应被大大抑制,形成介于共价键与van der Waals键的作用;反之依然。

此外,4种插层结构的 E_b 均在0.18—0.21 eV之间,明显低于没有插层时的 E_b ,但仍比一般van der Waals作用下的 E_b (0.05 eV左右)高出3—4倍。从表1中还可看到,HAs-中断面上硅烯、锗烯的buckling与其free-standing结构的buckling接近,这预示着它们可能具有较好的Dirac电子性质。

为了进一步验证,我们计算了氢插层情况下硅烯、锗烯在GaAs(111)表面的电子结构。图4(a)和(c)分别给出了Si-HAsGa和Ge-HAsGa的电子能带结构。通过对能带波函数进行轨道投影分析,我们发现两个能带结构的 E_F 附近均存在 π 和 π^* 特性的电子能带(如图中红圈所示),而且它们具有惊人的相似度:其 π (π^*)特性能带顶部(底部)均出现在布里渊区K点 $-0.45(-0.28)$ eV处,并且在K点附近都保持了很好的线性色散关系。此外,它们Dirac特性能带的费米速度均为 4.9×10^5 m/s左右,与free-standing硅烯(5.5×10^5 m/s)、锗烯(6.0×10^5 m/s)的Dirac费米速度相当。这些结果

表明氢插层很好地恢复了As-中断面上硅烯、锗烯的Dirac电子性质。值得注意的是在 E_F 附近还存在一条扁平的能带,进一步分析发现该能带是未饱和的GaAs(111)底层引起的,源于搭建基底模型时未在GaAs底层用H饱和其悬挂键。在实际应用中并不存在这样未饱和的GaAs底层,因而也不存在该能带。

我们还考察了氢插层对Ga-中斷面上的硅烯、锗烯的电子性质的影响。图4(b)和4(d)分别给出了Si-HGaAs和Ge-HGaAs的能带结构。与氢插层的As-中斷面情况类似,硅烯、锗烯的 $\pi(\pi^*)$ 特性能带均出现在 E_F 附近。但是在布里渊区K点附近存在0.7 eV左右的带隙,并且没有线性色散特性。这些结果表明,氢插层不能使Ga-中斷面的硅烯、锗烯恢复Dirac电子性质。这是由于HGa-中斷面上硅烯、锗烯与H原子层间存在较强的共价键作用(如前所述,层间距仅比其原子半径之和大约8%),其底层Si,Ge原子形成类似 sp^3 杂化,从而导致硅烯、锗烯失去 sp^2 杂化特性的Dirac电子性质。这也说明氢插层方法对不同GaAs(111)中斷面硅烯、锗烯电子性质的恢复效果迥异。

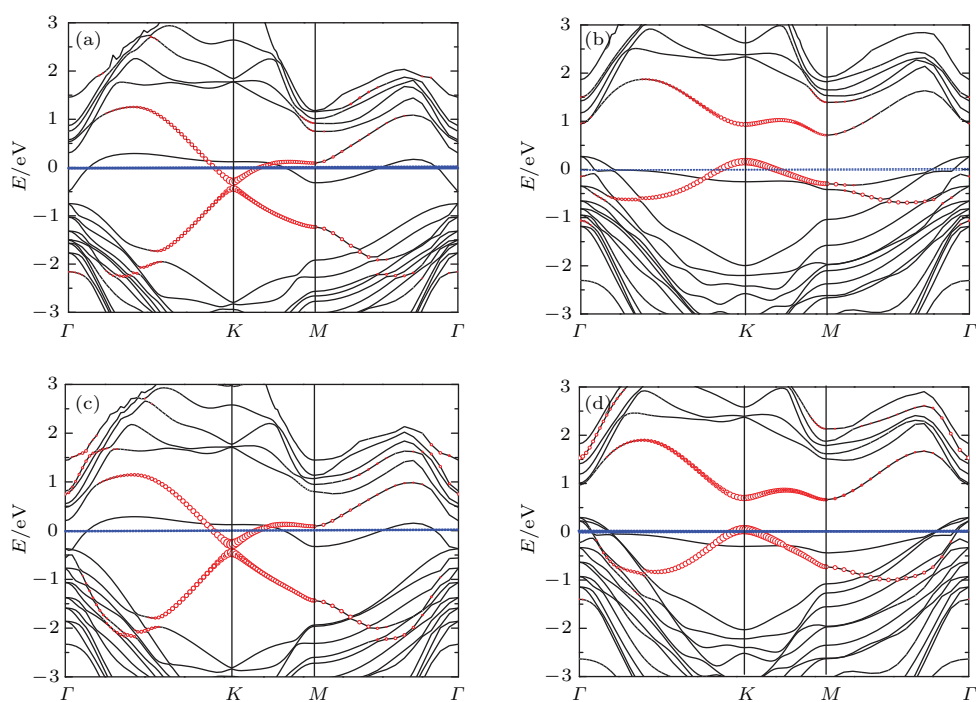


图4 (a) Si-HAsGa 的电子能带; (b) Si-HGaAs 的电子能带; (c) Ge-HAsGa 的电子能带; (d) Ge-HGaAs 的电子能带; 蓝色虚线代表费米能级, 红圈标注的能带表示硅烯、锗烯中具有 π 电子特性的能带

Fig. 4. Calculated energy bands of silicene and germanene on H intercalated GaAs(111) surfaces: (a) energy bands of Si-HAsGa; (b) energy bands of Si-HGaAs; (c) energy bands of Ge-HAsGa; (d) energy bands of Ge-HGaAs. The Fermi energy is indicated by the blue lines. The energy bands with π -orbital characters are indicated by the red lines.

3.3 3×3 GaAs(111) 表面上硅烯、锗烯结构

以上计算结果及讨论都基于 1×1 晶胞结构. 为了获得更为普适性的规律, 我们进一步探索了更大周期性结构, 即 3×3 硅烯、锗烯放置于 3×3 GaAs(111) 表面上. 计算结果表明, Ga-中断面上 3×3 硅烯和 As-中断面上 3×3 锗烯均自动优化成图 1 所示的 1×1 结构; As-中断面上硅烯具有 3×3 [图 5(a)] 和 1×1 [图 1(a)] 两种稳定结构, 并且 3×3

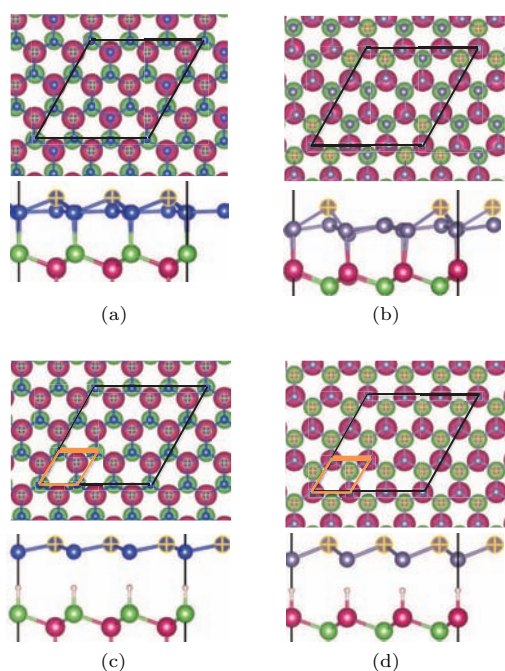


图 5 硅烯、锗烯在 3×3 GaAs(111) 表面的 3×3 结构及其氢插层结构 (a) 硅烯在 As-中断面上的 3×3 结构; (b) 锗烯在 Ga-中断面上的 3×3 结构; (c) As-中断面上 3×3 硅烯的氢插层结构; (d) Ga-中断面上 3×3 锗烯的氢插层结构. 氢插层后, 3×3 硅烯、锗烯均恢复为理想的 1×1 结构. 品红色为 H 原子, 其他原子颜色的定义同图 1; Z 方向凸起 (buckled) 的 Si 原子用 “+” 标示, 氢插层前的 3×3 单胞用黑色实线标示, 氢插层后的 1×1 单胞用橘红色实线标示

Fig. 5. Top (upper panels) and side (bottom panels) views of geometry structures of 3×3 silicene/germanene on the 3×3 GaAs(111) surfaces with [(c), (d)] and without [(a), (b)] H intercalation: (a) Si-AsGa structure; (b) Ge-GaAs structure; (c) Si-HAsGa structure; (d) Ge-HGaAs structure. The 3×3 (unit cell is indicated by the solid black lines) structures in (a) and (b) recover to the ideal 1×1 (unit cell is indicated by the solid orange lines) structures in (c) and (d) after H intercalation. The color codes for the atoms are the same as in figure 3. The buckled Si atoms are indicated by “+”.

结构比 1×1 结构能量低 55 meV/Si; 而 Ga-中断面上只存在 3×3 锗烯结构 [图 5(b)]. 此外, 所有结构中硅烯、锗烯都保持了较好的六角蜂窝状结构. 我们还考察了氢插层对 GaAs(111) 表面上 3×3 硅烯、锗烯结构的影响, 发现氢插层可将 3×3 硅烯、锗烯恢复为 1×1 结构 [图 5(c), (d)], 其几何参数与氢插层 1×1 GaAs(111) 的结果一致. 这些结果说明: 1) 硅烯、锗烯在不同中断的 GaAs(111) 表面可形成不同周期性稳定结构; 2) 氢插层可使大周期性硅烯、锗烯结构恢复成 1×1 结构. 这也预示了“As-中断面的氢插层能够很好地恢复硅烯、锗烯 Dirac 电子性质”这一结论具有普适性.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 本文系统研究了硅烯、锗烯在 As-中断和 Ga-中断 1×1 GaAs(111) 表面的几何及电子结构. 结果表明, 硅烯、锗烯均可在两种 GaAs 表面稳定存在, 形成能计算结果进一步证明了其实验制备的可行性. 然而由于硅烯、锗烯与 GaAs 表面存在共价键作用, 其 Dirac 电子性质被破坏. 为此进一步探索了氢插层恢复硅烯、锗烯 Dirac 电子性质的方法. 结果表明, As-中断面的氢插层能够很好地恢复硅烯、锗烯 Dirac 电子性质, 而 Ga-中断面氢插层的效果不够理想. 并基于原子轨道成键和杂化理论剖析了其内在物理机理. 相关结论在更大周期性的 3×3 GaAs(111) 表面上得到了进一步验证. 本文的研究将为硅烯、锗烯在半导体基底上的制备和应用提供理论支持.

参考文献

- [1] Slonczewski J C, Weiss P R 1958 *Phys. Rev.* **109** 272
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M L, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2007 *Nature* **444** 347
- [5] Okada S, Oshiyama A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 146803
- [6] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mat.* **6** 183
- [7] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [8] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802

- [9] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [10] Chen L, Liu C C, Feng B, He X, Cheng P, Ding Z, Meng S, Yao Y, Wu K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [11] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [12] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Y, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [13] Li L, Lu S, Pan J, Qin Z, Wang Y Q, Wang Y, Cao G Y, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
- [14] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [15] Guo Z X, Furuya S, Iwata J I, Oshiyama A 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 063714
- [16] Guo Z X, Furuya S, Iwata J I, Oshiyama A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235435
- [17] Guo Z X, Oshiyama A 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155418
- [18] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [21] Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195131
- [22] Woolf D A, Westwood D I, Williams R H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1370
- [23] Clementi E, Raimondi D L, Reinhardt W P 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2686
- [24] Riedl C, Coletti C, Iwasaki T, Zakharov A A, Starke U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 246804

SPECIAL ISSUE—Recent developments and applications of computational physics

Atomic and electronic structures of silicene and germanene on GaAs(111)*

Zhang Xian Guo Zhi-Xin[†] Cao Jue-Xian Xiao Si-Guo Ding Jian-Wen

(Department of Physics and Optoelectronics Institute for Nanophysics and Rare-Earth Luminescence, Hunan Key Laboratory of Micro-Nano Energy Materials and Devices, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

(Received 3 March 2015; revised manuscript received 27 April 2015)

Abstract

By using first-principles method in the density-functional theory, we clarify the atomic and electronic structures of silicene and germanene on 1×1 GaAs(111). We find stable structures for silicene and germanene on both the As-terminated and Ga-terminated GaAs surfaces. The structures of silicene and germanene are similar to those of the free-standing ones, which present a honeycomb-hexagonal geometry. The cohesive energies of silicene and germanene on both As and Ga sides of GaAs surfaces are comparable to those of their bulk structures and/or those on Ag(111) substrates which have been widely observed in experiment, showing the possibility of synthesizing them on both sides of GaAs surfaces in experiment. The corresponding binding energies are in a range of 0.56–1.37 eV per Si (Ge) atom, 10 times larger than the usual van der Waals interaction, showing the covalent interaction between silicene (germanene) and GaAs surfaces. The band structure calculations show that such a covalent interaction induces the absence of Dirac electrons for silicene and germanene on GaAs surfaces. We then explore the method of recovering the Dirac electrons by using hydrogen (H) intercalation. It is found that the intercalated H atoms are chemically bonded to GaAs surface, and the silicene (germanene) shifts upward distance from GaAs surface increasing from 2.50–2.58 Å to 3.49–3.86 Å, where a covalent van-der-Waals interaction transition happens between silicene (germanene) and GaAs surface. Moreover, the distances between silicene (germanene) and H atoms are 30% and 8% larger than the atomic-radius sum of Si (Ge) and H on As-terminated and Ga-terminated GaAs surfaces, respectively. This shows that the interaction between silicene (germanene) and H on the As-terminated GaAs surface is obviously weaker than the typical covalent interaction, while on the Ga-terminated GaAs surface, it is comparable to the typical covalent interaction. This difference is induced by the difference in electronegativity between As and Ga atoms. We further find that the H intercalation recovers the Dirac electrons well on the As-terminated GaAs(111) due to the weaker Si (Ge)-H interaction, while it does not on the Ga-terminated GaAs(111) due to the stronger Si (Ge)-H interaction. The results are confirmed by performing calculations for silicene (germanene) on larger GaAs(111) surfaces, i.e., the 3×3 GaAs surface. Our study provides the theoretical basis for the preparation and application of silicene and germanene on semiconductor surfaces.

Keywords: silicene, germanene, Dirac electrons, GaAs surface

PACS: 61.46.-w, 73.22.-f, 68.43.Bc, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.64.186101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204259, 11374252, 11474245, 51372214), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2015JJ6106), the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-12-0722) and the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University, China (Grant No. IRT13093).

[†] Corresponding author. E-mail: zxguo08@gmail.com