

表面氢化双层硅烯的结构和电子性质

高潭华

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene

Gao Tan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 076801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

I 掺杂金红石 TiO₂(110) 面的第一性原理研究

First-principles investigation of iodine doped rutile TiO₂(110) surface

物理学报.2014, 63(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207302>

碳、氧、硫掺杂二维黑磷的第一性原理计算

First-principles calculations of phosphorene doped with carbon, oxygen and sulfur

物理学报.2014, 63(20): 207301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207301>

表面氢化的双层氮化硼的结构和电子性质

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer boron nitride

物理学报.2014, 63(1): 016801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.016801>

沸石类咪唑骨架材料吸附分离天然气的分子模拟

Molecular simulations of adsorption and separation of natural gas on zeolitic imidazolate frameworks

物理学报.2013, 62(17): 176802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176802>

Al 掺杂的尖晶石型 LiMn₂O₄ 的结构和电子性质

Structural and electronic properties of Al-doped spinel LiMn₂O₄

物理学报.2012, 61(18): 187306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187306>

表面氢化双层硅烯的结构和电子性质*

高潭华†

(武夷学院机电工程学院, 武夷山 354300)

(2014年8月25日收到; 2014年10月29日收到修改稿)

采用密度泛函理论(DFT)广义梯度近似GGA和HSB06方法研究了氢化双层硅烯(silicene)的结构和电子性质,结果表明:氢化后的双层硅烯可能存在三种稳定的构型,AA椅型、AB椅型和AA船型,其中AA椅型和AB椅型结构最为稳定,氢化后这三种稳定构型材料的性质由零带隙的半金属(semimetal)转变为禁带宽度分别为1.208, 1.437和1.111 eV的间接带隙的半导体,采用混合泛函HSB06计算修正得到的带隙分别为1.595, 1.785和1.592 eV.进一步分析了在双轴应变下氢化双层硅烯的带隙随应变的关系,得到应变可以连续的调节材料的带隙宽度,这些性质有可能应用于未来的纳米电子器件.

关键词: 氢化, 双层硅烯, 电子结构, 第一原理计算

PACS: 68.43.-h, 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.64.076801

1 引言

维度已成为调节材料性质的重要参量,自从2004年在实验上获得由单层碳原子构成的石墨烯(graphene)以来^[1],因其优良的特性,人们从理论和实验上广泛深入的研究了碳基二维材料^[2-11].与此同时科学家们也试图发现其他新型的二维材料,实验上,最近有报道在银(111), (110), (100)衬底上外延生长出二维蜂窝结构的硅,称为硅烯(silicene)^[12-15],还有报告在二硼化物薄膜上或铌(111)衬底上也能外延生长出硅烯^[16,17];理论上,Wang等采用分子动力学从头算预测了双层硅烯AB堆积时比单层硅烯更稳定^[18];Kamal采用第一性原理计算,研究了不同堆叠的多层硅烯的几何结构和电子性质,结果表明:多层硅烯的层间存在强共价键,层间的强烈键合作用影响了这些多层硅烯的几何结构和电子性质,其中双层硅烯表现为AA和AB堆叠两种构型,在费米能级附近的色散分别表现为线性和抛物型,然而,与石墨烯不同,双层硅烯能带图的色散曲线有一位移^[19]. Houssa等研究

了硅烯的电子性质与石墨烯一样是零带隙的半金属(semimetal),由于它的原子轨道为 sp^2 杂化,相邻的Si原子的 $3p_z$ 轨道有弱的重叠,导致一个非常活泼的表面,若在其表面上吸附外来的化学物种将会得到更稳定的半导体^[20].进一步他们从理论上研究了完全氢化的单层硅烯和锗烯的性质,验证了氢化后它们的带隙会被打开^[21].Lu课题组采用第一性原理计算发现,利用碱金属对硅烯的表面修饰后能够打开带隙,并且通过改变吸附浓度可以对带隙加以调节,最高可以达到0.5 eV,与此同时还可以保持硅烯的载流子有高迁移率,可被制成高表现的场效应管^[22].此外,Lu课题组采用第一性原理计算说明了通过施加垂直电场的方法也可以打开硅烯的带隙^[23].由于硅烯的属性类似于石墨烯,此外,硅基纳米结构比碳基纳米结构有一些明显的优势.若将其装配成纳米器件将优于石墨烯,并且预计将能兼容现有的半导体工业.因此,采取表面修饰的方法调整和改变硅烯的性质是非常重要的,并有可能设计成有应用前景的微电子或纳米电子器件.

在本研究中,通过采用基于密度泛函理论的第

* 福建省教育厅科技项目(批准号:JK2013054)和武夷学院教授工程项目(批准号:JSGC05)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wyxygth@126.com

一性原理计算,研究了双层硅烯氢化后材料的结构和电子性质,我们讨论了三种可能构型的氢化双层硅烯的稳定性,并进一步讨论了最稳定的两种构型的电子性质,结果表明:氢化双层硅烯不仅可以打开硅烯的能带带隙,而且在双轴应变下可以连续调节带隙,它有可能应用于未来的纳米电子器件。

2 计算方法与模型

我们的计算采用基于密度泛函理论框架下的投影缀加波方法(Projector Augmented Wave, PAW)^[24,25]和VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)程序包^[26,27].交换关联势采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA),使用的是Perdew-Wang 91交换关联泛函^[28].平面波截断动能为500 eV,系统总能量的收敛判据为 10^{-6} eV.布里渊区的积分采用了Monkhorst-Pack方法^[29]产生的 $21 \times 21 \times 1$ 的以 Γ 为中心的特殊 k 网格点.二维的双层硅烯位于 $x-y$ 平面内,在 z 方向上使用了至少为20 Å的真空层来消除两个双层Si原子薄片之间的相互作用.在结构优化过程中,各结构中的所有原子都进行了充分的弛豫,使得超原胞内所有的原子在 x, y, z 方向上的Hellmann-Feynman力^[30]均小于0.005 eV/Å.计算中,Si和H原子的价电子分别采用: $3s^23p^2$ 和 $1s^1$.此外,由于GGA计算会低估带隙,同时采用了混合密度泛函HSE06修正GGA计算的结果.我们首先计算了单层硅烯,得到单层硅烯中的Si—Si键长为2.278 Å,以及零带隙半金属的特征等,这些结果与先前的实验值和理论研究是一致的^[12,19,31,32].

本文中,我们选取的超晶胞如图1和图2中几何图形所示,对于双层硅烯两种构型的每个超晶胞包含4个硅原子(图1(a),(b));对于氢化的双层硅烯AA椅型和AB椅型构型的每个超晶胞包含4个

硅原子和2个氢原子(图2(a)(b));而氢化的双层硅烯的AA船型构型的每个超晶胞则包含8个硅原子和4个氢原子(图2(c)).

3 结果与讨论

3.1 双层硅烯和氢化双层硅烯的结构

由于双层硅烯的结构会直接影响到其电子性质,因此,在进行表面氢化双层硅烯的计算前,我们考虑了两种双层硅烯结构,一种为顶位式堆叠(AA-type)(图1(a)),另一种为错位式堆叠(AB-type)(图1(b)).对这两种构型的双层硅烯进行了计算,得到优化后的晶格常数、层内Si—Si键长、层间Si—Si键长以及结合能和禁带宽度列于表1中,从结合能看AB堆叠较AA堆叠更稳定,这些结果与相关的研究^[18,19]是一致的.

进一步,我们考虑氢化的情况,即双层硅烯的两个面上凸出的Si原子分别吸附氢原子.吸附H原子主要有以下三种构型,它们分别为:AA椅型构型,AB椅型构型以及AA船型构型.经过充分的结构弛豫,得到表面氢化的双层硅烯原子薄片的三种稳定的结构构型,如图2所示.相应地,经过优化后的三种表面氢化双层硅烯构型所对应的晶格常数、键长、结合能、H吸附的形成能以及禁带宽度,列于表1中.总能计算结果表明三种构型中AB椅型最稳定,其次为AA椅型,最不稳定的为AA船型.从平均结合能上看,AB椅型比其他两种构型分别优于5 meV/atom和49 meV/atom,由于AA船型较其他两种构型的稳定性有较大的差距,在下面的讨论中主要讨论AB椅型和AA椅型;从氢化后各原子之间的键长上看,层内Si原子间的键长变长,而层间Si原子间的键长变短,说明吸附H原子后层间的作用更强,结构比双层硅烯更稳定;Si原子与H原子之间的键长都在1.5 Å左右,与单层硅烯氢化时的Si—H键长^[31,32]类似.

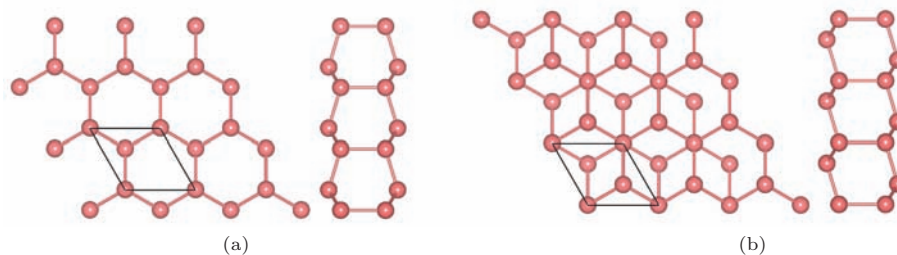


图1 (网刊彩色) 双层硅烯的结构(左边为俯视图,右边为侧视图) (a) 顶位式AA堆叠;(b) 错位式AB堆叠

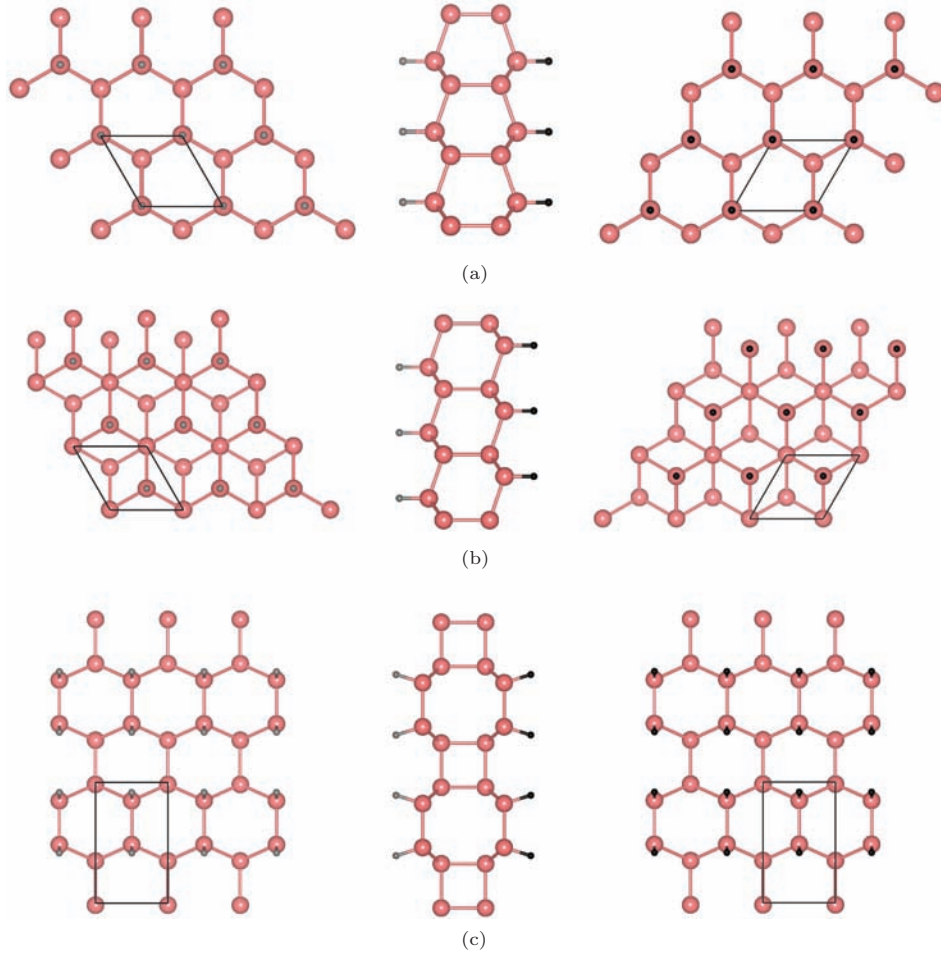


图2 (网刊彩色) 表面氢化的双层硅烯三种构型平衡结构示意图(中间为侧视图、左右分别为上下视图, 浅(粉红)色球代表Si原子, 黑色小球代表H原子; 图中几何图形为计算采用的超原胞) (a) AA椅型; (b) AB椅型; (c) AA船型

表1 两种构型的双层硅烯和三种构型表面氢化的双层硅烯的平衡晶格常数 $a(\text{\AA})$, 平均层内键长 $d_{\text{Si-Si}}(\text{\AA})$ 、层间键长 $D_{\text{Si-Si}}(\text{\AA})$, 结合能 $E_b(\text{eV/atom})$, 带隙 $E_g(\text{eV})$ 以及HSE06修正的带隙 $E'_g(\text{eV})$

构型	晶格常数 $a(b)/\text{\AA}$	平均层内键长 $d/\text{\AA}$	层间Si-Si键长 $D/\text{\AA}$	H-Si键长 \AA	平均结合能 $E_b/(eV/atom)$	H吸附形成能 $E_f/(eV/atom)$	GGA91计算带隙 E_g/eV	HSE06计算带隙 E'_g/eV
双层硅烯	AA	3.860	2.324	2.461	—	4.886	0	0
	AB	3.852	2.322	2.527	—	4.922	0	0
氢化双层硅烯	AA椅型	3.865	2.379	2.359	1.501	4.726	-2.165	1.208
	AA船型	3.897 (6.498)	2.367	2.382	1.502	4.682	-2.035	1.111
	AB椅型	3.873	2.361	2.362	1.501	4.731	-2.110	1.437

定义体系氢化的吸附形成能为

$$E_f = E_{\text{coh}}[2\text{H} - (2\text{Si})_2] - \{E_{\text{coh}}[(2\text{Si})_2] + E_{\text{coh}}(\text{H}_2)\},$$

其中, $E_{\text{coh}}[2\text{H} - (2\text{Si})_2]$, $E_{\text{coh}}[(2\text{Si})_2]$ 和 $E_{\text{coh}}(\text{H}_2)$ 分别是氢化双层硅烯、未氢化双层硅烯以及氢分子的结合能 (H_2 结合能为 4.48 eV). 使用上述形成能公式得到氢化双层硅烯三种构型氢化的吸附形成

能都在 -2 eV/atom 以上, 这些结果表明这些构型的形成都是放出能量的(形成能小于零), 因此, 这些氢化双层硅烯在实验上应是可行的.

3.2 最稳定的氢化双层硅烯的电子性质

图3给出了两种堆叠双层硅烯和表面氢化两种构型平衡时的能带结构和总态密度分布. 可以看出, 双层硅烯为零带隙的半金属(semimetal), 而

两种最稳定构型的氢化双层 Si 原子薄片的能带和态密度分布基本类似, 均为间接带隙半导体, 导带底(CBM)位于 M 点、价带顶(VBM)的位置位于 Γ 点, 并且带隙宽度也比较接近, 构型 AB 椅型的带隙略宽为 1.437 eV, 而构型 AA 椅型的带隙为 1.208 eV. 由于 GGA 方法通常严重地低估禁带宽度, 所以我们采用 HSE06 方法进行了计算(在图 3 中用虚线画出), 得到的带隙宽度分别为 1.785 eV(AB 椅型)和 1.595 eV(AA 椅型).

进一步估算了两种最稳定的氢化双层硅烯载

流子(电子)的有效质量, AA 椅型载流子的有效质量为: 导带底电子的有效质量为 $0.60m_0$, 而价带顶电子的有效质量是简并的, 轻载流子有效质量为 $-0.173m_0$, 而重载流子的有效质量为 $-0.733m_0$, AB 椅型电子的有效质量与 AA 椅型的类似, 导带底电子的有效质量约为 $0.70m_0$, 价带顶也是简并的, 轻重载流子的有效质量分别为 $-0.179m_0$ 和 $0.944m_0$, 说明氢化后的双层硅烯的电子有效质量呈各向异性. 比氢化前($m_e \rightarrow 0$)载流子的有效质量有了较大的增加, 氢化双层硅烯呈半导体特性.

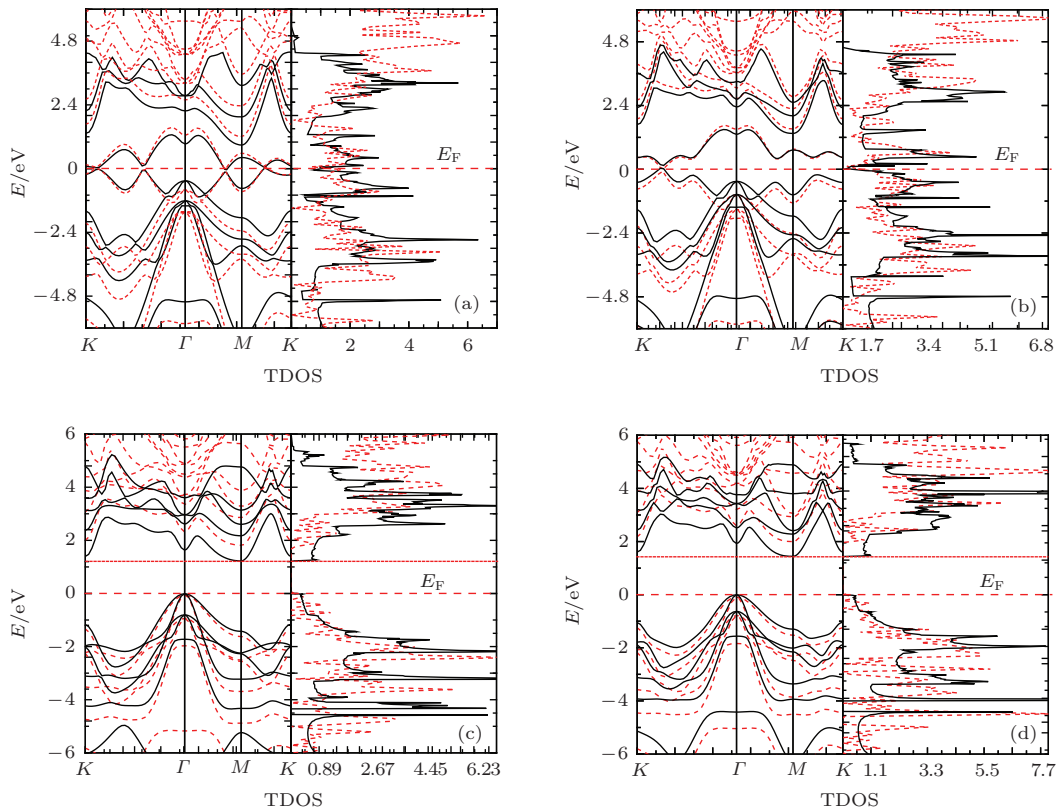


图3 (网刊彩色) 双层硅烯和表面氢化双层硅烯的能带和总态密度(Γ 点坐标为(0, 0, 0), M 点坐标为(1/2, 0, 0), K 点坐标为(2/3, 1/3, 0); 实线和虚线分别表示 GGA 和 HSE06 计算得到的结果) (a) AA 构型; (b) AB 构型; (c) AA 椅型; (d) AB 椅型

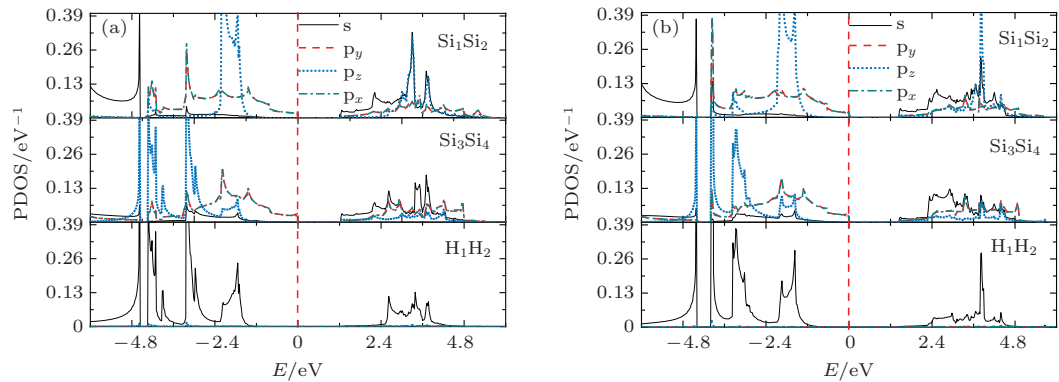


图4 (网刊彩色) 表面氢化双层硅烯各原子的分态密度(图中各原子对应原胞位置如图 5 所示) (a) 为 AA 椅型; (b) 为 AB 椅型

图4给出了AA椅型、AB椅型平衡时体系中各原子的分波态密度,两种构型相对应的各原子分波态密度的结构也基本类似,能带结构中VBM(价带顶)的贡献都主要来自于原胞中Si原子的 p_x 和 p_y 电子;而CBM(导带底)的贡献则主要来自原胞中Si原子的s电子、而Si原子的 p_x 和 p_y 电子以及H原子的s电子也有贡献.

为了了解材料中原子的成键特征,图5给出了两种最稳的氢化硅烯结构的差分电荷密度分布.图5(a),(b)中给出的平面垂直于双层硅烯表面,而且6个原子几乎都处在该平面内.显然, Si原子之间的电荷分布有明显的方向性,电荷主要聚集在两个原子之间,形成了典型的共价键的图像.而H—Si键的电荷则主要集中在H原子上,说明H—Si原子之间具有明显的离子键的特点(含部分共价性).

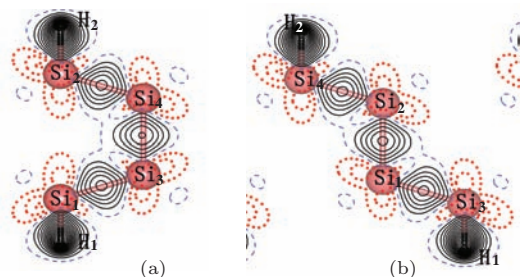


图5 (网刊彩色) 三种构型的氢化双层硅烯的差分电荷密度分布 (a) AA椅型; (b) AB椅型

3.3 双轴应变下的氢化双层硅烯的带隙

图6给出了AA椅型、AB椅型在双轴应变加载(即在保持对称性的情况下,平面内的晶格常数增加或减少, z 方向为自由表面)时,能带带隙随着双轴应变的变化.张应变3%到4%后带隙随张应变的增加而减小,变化关系近似线性,平均张应变增加1%,带隙分别减小110 mV(AA椅型)和88 mV(AB椅型),当张应变分别为13%(AA椅型)和19%(AB椅型)时,带隙减小为0,材料由半导体转变为金属;而压应变时材料的带隙也会连续的减小,当压应变为-11%(AB椅型)和-12%(AA椅型)时,材料也会由半导体转变为金属.进一步计算了两种构型在应变作用下的能带结构(如图7所示),发现在应变作用下材料的能带结构的性质会发生变化,两种结构在张应变作用下,都从间接带隙转变为直接带隙,而在压应变作用下仍然为间接带隙.表面氢化双层硅烯在双轴应变下可以连续

地调控其带隙的宽度,这一特性具有潜在的应用前景.

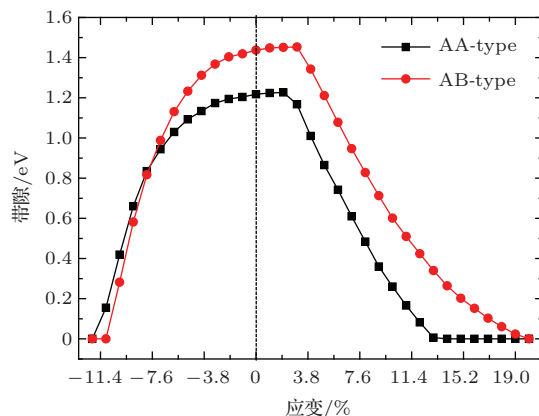


图6 (网刊彩色) 表面氢化双层硅烯原子薄片在应力作用下带隙的变化

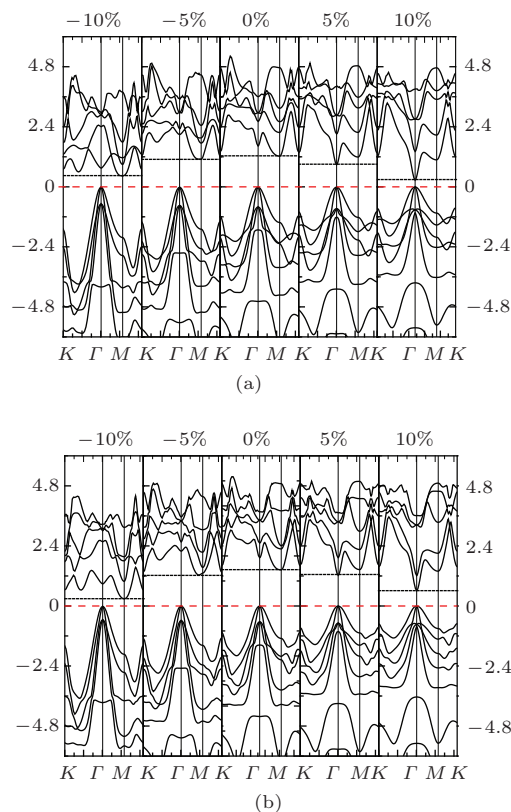


图7 表面氢化的双层硅烯在不同应变下的能带结构图(费米能级 E_F 为能量的零点) (a) AA椅型; (b) AB椅型

4 结 论

采用第一性原理方法对表面氢化的双层硅烯的结构和电子性质进行了系统的研究,讨论了三种可能的构型,得出最稳定的两种构型:AA椅型和AB椅型.研究了这两个最稳构型的电子性质,发现氢化后双层硅烯由半金属转变为带隙分别为

1.208 eV 和 1.437 eV 半导体, 采用更准确的 HSB06 计算修正得到的带隙分别为 1.595 eV 和 1.785 eV; 进一步讨论了在双轴应变下这两种构型的电子性质, 得到双轴压应变和张应变下这两种材料的带隙随应变连续可调的变化规律, 发现无论是压应变还是张应变, 材料的带隙都会减少, 当压应变变为 -11% (AB 椅型) 和 -12% (AA 椅型) 时, 材料也会由半导体转变为金属; 张应变分别为 13% (AA 椅型) 和 19% (AB 椅型) 时, 带隙减小为 0, 材料由半导体转变为金属. 这些性质可能在未来的纳米电子器件中有潜在应用前景.

感谢北京大学吕劲教授和王洋洋博士许多有益的讨论.

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] 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* **438** 97
- [3] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [4] Geim A K, Novoselov K S. 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [5] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [6] Nair R R, Ren W, Jalil R, Riaz I, Kravets V G, Britnell L, Blake P, Schedin F, Mayorov A S, Yuan S, Katsnelson M I, Cheng H M, Strupinski W, Bulusheva L G, Okotrub A V, Grigorieva I V, Grigorenko A N, Novoselov K S, Geim A K 2010 *Small* **6** 2877
- [7] Li Q Q, Zhang X, Wu J B, Lu Y, Tan P H, Feng Z H, Li J, Wei C, Liu Q B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 147802 (in Chinese) [厉巧巧, 张昕, 吴江滨, 鲁妍, 谭平恒, 冯志红, 李佳, 蔚翠, 刘庆斌 2014 物理学报 **63** 147802]
- [8] Gao T H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 046102 (in Chinese) [高潭华 2014 物理学报 **63** 046102]
- [9] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 207101 (in Chinese) [王鼎, 张振华, 邓小清, 范志强 2013 物理学报 **62** 207101]
- [10] Xu W Y, Huang L, Que Y D, Li E, Zhang H G, Lin X, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 098101
- [11] Yang H, Shen C M, Tian Y, Wang G Q, Lin S X, Zhang Y, Gu C Z, Li J J, Gao H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096803
- [12] Vogt P, Padova P D, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Lay G L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [13] Feng B, Ding, Z J, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K 2012 *Nano. Lett.* **12** 3507
- [14] Lalmi B, Oughaddou H, Enriquez H, Kara A, Vizzini S, Ealeta B, Aufraya B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 223109
- [15] Aufray B, Kara A, Vizzini S, Oughaddou H, Léandri C, Ealet B, Lay G L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 183102
- [16] Antoine F, Rainer F, Taisuke O, Kawai H Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
- [17] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Yi, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano. Lett.* **13** 685
- [18] Wang R, Wang S F, Wu X Z *arXiv:1305.4789v2* [cond-mat.mes-hall][2014-8-25]
- [19] Kamal C, Chakrabarti A, Banerjee A, Deb S K 2013 *J Phys: Condens. Matter.* **25** 085508
- [20] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 112106
- [21] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [22] 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 2012 *Sci.Rep.* **2** 853
- [23] 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
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Kresse G, Furthmüller J. 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [29] Monkhorst H J, Pack J D. 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Feynman R P 1939 *Phys. Rev.* **56** 340
- [31] Zhang P, Li X D, Hu C H, Zhu Z Z 2012 *Phys. Lett. A* **376** 1230
- [32] Cheng G, Liu P F, Li Z T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 046201

Structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene*

Gao Tan-Hua[†]

(School of Electromechanical Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China)

(Received 25 August 2014; revised manuscript received 29 October 2014)

Abstract

Using the density functional theory (DFT) with both the generalized gradient approximation (GGA) and HSE06 hybrid functional calculation, we have investigated the structural and electronic properties of hydrogenated bilayer silicene. Results show that the hydrogenated bilayer silicene may have three configurations: AA-chair-like, AB-chair-like and AA-boat-like forms; after hydrogenation the material properties change from zero band gap semimetal into an indirect band gap semiconductor with forbidden band widths of 1.208, 1.437, and 1.111 eV. We have performed a hybrid HSE06 functional calculation and the correction for the band gaps: 1.595, 1.785, and 1.592 eV. Further analysis of the hydrogenated bilayer silicene with a strained band gap, the relationship between strain and the band gap can be continuously adjusted. Possible applications may be found in future nano-electronic devices.

Keywords: hydrogenated, bilayer silicene, electronic structure, the first principle calculation

PACS: 68.43.-h, 73.90.+f, 73.20.At, 71.15.Nc

DOI: 10.7498/aps.64.076801

* Project supported by the Science and Technology Program of Education Bureau of Fujian Province, China (Grant No. JK2013054), and the Professor Engineering Program of Wuyi University, China (Grant No. JSGC05).

[†] Corresponding author. E-mail: wxygth@126.com