

硅烯的化学功能化

杨硕 程鹏 陈岚 吴克辉

Chemical functionalization of silicene

Yang Shuo Cheng Peng Chen Lan Wu Ke-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 216805 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216805

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216805>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用扫描隧道显微镜研究水分子在 Cu(110) 表面的吸附与分解

Adsorption and dissociation of water on oxygen pre-covered Cu (110) observed with scanning tunneling microscopy

物理学报.2016, 65(22): 226801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.226801>

铜箔上生长的六角氮化硼薄膜的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study of h-BN thin films grown on Cu foils

物理学报.2016, 65(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116801>

界面合金化控制柔性 Al/PI 薄膜应力的研究

Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying

物理学报.2015, 64(21): 216802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216802>

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响

Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film

物理学报.2014, 63(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.146801>

脉冲敲击技术对 PI 微球表面粗糙度的影响

Influence of pulse tapping technology on surface roughness of polyimide capsule

物理学报.2013, 62(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196801>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

硅烯的化学功能化*

杨硕 程鹏† 陈岚 吴克辉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年9月6日收到; 2017年10月10日收到修改稿)

硅烯是一种零能隙的狄拉克费米子材料, 对其能带结构的有效调控进而打开带隙是硅烯进一步器件化的基础. 而化学功能化是调控二维材料的结构和电子性质的一种有效方法. 本文简要介绍了近几年在硅烯的化学功能化方面取得的进展, 主要包括硅烯的氢化、氧化、氯化以及其他几种可能的化学修饰方法.

关键词: 硅烯, 二维体系, 狄拉克费米子, 化学功能化

PACS: 68.37.-d, 68.37.Ef, 81.05.-t, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.66.216805

1 引言

硅烯是继石墨烯之后发现的第二个单元素二维材料. 理论研究表明, 硅烯具有与石墨烯相同的Dirac型电子结构, 其布里渊区同样具有六个线性色散的狄拉克锥结构^[1,2]. 于是, 大多数在石墨烯中发现的新奇的量子效应, 都有望在硅烯中获得相应的体现, 例如其无质量、手性、相对论性的电子在电场与磁场中表现出反常的物理现象、极高的载流子迁移率等. 另外, 硅烯体系还具备石墨烯体系所没有的一些特质, 例如, 硅烯中具有更强的自旋轨道耦合, 导致其Dirac点处存在较大的能隙, 从而产生可观测的量子自旋霍尔效应^[3]. 在量子自旋霍尔样品中, 载流子能沿着样品边缘无耗散传输, 可望应用于下一代自旋电子学器件. 2012年, 硅烯的研究取得了突破性进展, 在Ag(111)单晶基底上成功制备出了高质量的单层硅烯薄膜^[4-8]. 硅烯的成功制备也促进了对类石墨烯二维材料如锗烯、锡烯、黑磷、硼烯等的发现和研究热潮. 这类单元素二维原子晶体被统称为“Xene”(X烯)^[9-12].

以扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)为主的表面分析手段进行研究, 揭

示了硅烯独特的非平面翘曲结构. 例如在Ag(111)衬底上, 硅烯形成相对于Ag-(1×1)的(4×4), $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$, $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 结构以及相对于Si-(1×1)的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构^[4-8]. 不同的超结构使得硅烯的电子态性质更加有趣和丰富. 通过硅烯表面电子驻波的研究以及角分辨光电谱对硅烯能带结构的直接观测, 硅烯的狄拉克-费米子特性获得了证实^[4,13]. 除此之外, 多层硅烯也被成功制备^[14,15]. 之后, 以硅烯为基础的场效应管器件被成功地制作出来, 使得硅烯的输运测量有了突破性进展^[16].

以此为基础, 理论研究人员又进一步预言了一系列硅烯可能具有的新奇物理效应以及在量子器件方面的应用, 包括量子反常霍尔效应、谷极化金属态、自旋极化态、拓扑绝缘态等^[16-21]. 而这些效应的实现普遍依赖于对硅烯的能带结构的有效调控. 常用的能带调控的主要方法包括外加电场、磁场、应力以及表面功能化修饰等. 相比于石墨烯, 硅烯表面的翘曲结构使它表面反应活性更高, 更容易与外来原子、分子发生反应, 因此化学功能化就成为对硅烯能带结构进行调控的有效方法. 最近几年, 研究人员在硅烯的化学功能化方面取得了较多的进展, 本文介绍最近几年在硅烯的化学功能化方

* 国家自然科学基金(批准号: 11674368)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pcheng@iphy.ac.cn

面的最新进展, 主要包括硅烯的氢化、氧化、氯化以及其他几种可能的化学修饰方法, 主要涉及最近三年的工作.

2 硅烯的氢化

石墨烯氢化后可以得到较大带隙的石墨烷(graphane), 解决石墨烯零能隙不利于场效应晶体管应用的问题[22,23]. 对于硅烯, 它与石墨烯一样具有零能隙结构, 而且硅烯表面的 sp^2 - sp^3 混合杂化所形成的低翘曲结构使其表面反应活性更高, 更容易与外来原子、分子发生反应, 因此硅烯氢化后可能会表现出与石墨烯氢化不一样的物理性质[24,25]. 理论计算方面对悬空(free-standing)的硅烯表面上氢原子的吸附构型及其对硅烯电子性质的调控已有较多的报道, 相关研究发现硅烯氢化后会打开较大的带隙, 而且半氢化的硅烯还存在铁磁性[26].

实验上, 我们研究组首次实现了硅烯 (4×4) 结构以及 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 结构的氢化, 并且利用STM对氢原子在硅烯上的吸附过程、吸附结构进行了全面深入的研究[27,28].

利用加热到2000 K的钨丝将通入真空中的氢气裂解成氢原子, 氢原子吸附于室温的硅烯上即可实现硅烯的氢化. 如果通入过量的氢气, 饱和的氢化硅烯会展现出完美的长程有序结构, 其周期大小与干净的硅烯 (4×4) 相同, 称为 (4×4) - γ 结构, 这与石墨烯氢化后得到的无序团簇结构截然不同, 说明氢原子在硅烯表面具有较高的化学反应活性. 高分辨的硅烯氢化结构显示, 氢化后每个单胞中有7个亮点原子, 构成两个不对称的半单胞(HUC), 其中一个HUC内有6个亮点, 而另一个HUC内只有中间一个亮点, 在有6个亮点的半原胞中, 紧邻的2个亮点间的距离为3.8 Å, 这与硅烯 (1×1) 周期相对应(图1(c), 图1(d)). 而在硅烯 (4×4) - α 的初始结构中, 每个单胞内有6个向上翘曲的硅原子, 2个半原胞是对称的(图1(a), 图1(b)). 此外, 氢化后的这种 (4×4) - γ 结构与氢化前的 (4×4) - α 结构存在特定的位置关系, 这两个单胞在平移之后并没有重叠在一起而是沿着Si—Si成键方向偏移了一个Si—Si键长的距离. 理论计算发现, 氢原子倾向于吸附在硅原子的顶位上, 因此, 如果从硅烯 (4×4) - α 相出发, 考虑氢原子优先吸附在翘曲向上的那些硅原子上, 并不能得到与实验相符的结果; 而如果从 (4×4) - β 相出发按照相同的思路就

得到了与实验相符合的吸附构型. 由此我们认为, 在硅烯氢化的过程中伴随着一个由 (4×4) - α 相到 (4×4) - β 相的结构相变, 每一个氢原子都吸附于 (4×4) - β 相结构中向上翘曲的Si原子的上方. 这种吸附构型也可以进一步通过实验上观察到的两种镜像对称的 (4×4) - γ 畴进行证实. 硅烯 (4×4) - α 相氢化后转变成 (4×4) - γ 结构的过程中出现了对称性破缺的现象: 这种对称性破缺的现象将会导致氢化后的 (4×4) - γ 结构上存在两种不同的构型, 这两种构型呈镜像对称, 但这两种结构在进行 180° 反转和平移之后并不能完全重合, 而是存在一定的位移. 进一步说明硅烯 (4×4) - α 相氢化后实际上发生了 (4×4) - α 相到 (4×4) - β 相的结构转变. 通过计算,

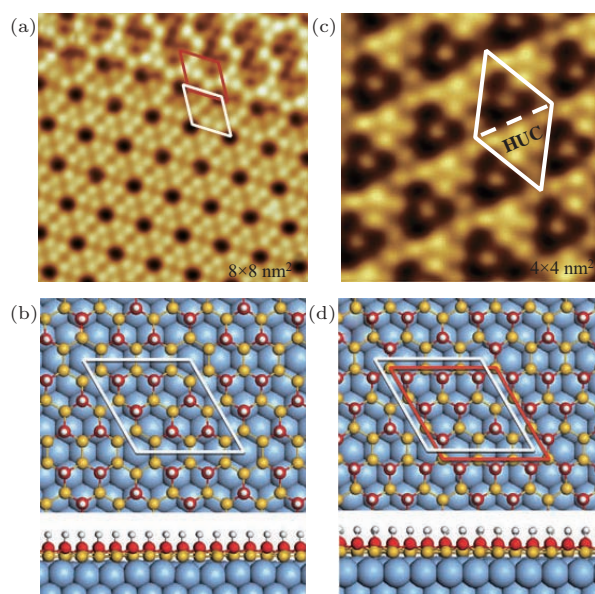


图1 (a) 硅烯 (4×4) 相的高分辨STM图, 白色菱形和红色菱形表示出 (4×4) - α 相与 (4×4) - β 相的位置关系; (c) 硅烯 (4×4) 相氢化后的高分辨STM图, 其中白色菱形标记出氢化后的单胞; (b) 和 (d) 分别为氢吸附的 (4×4) - α 相和 (4×4) - β 相的原子结构模型图(俯视图和侧视图), 其中黄色原子为向下翘曲的硅原子, 红色原子为向上翘曲的硅原子, 吸附在红色原子顶上的白色原子为氢原子[27]

Fig. 1. (a) A typical STM image of clean silicene- (4×4) phase. The white rhombus marks a (4×4) - α unit cell and the red rhombus is the metastable (4×4) - β unit cell. (b) Structural model of silicene- (4×4) phase. Each unit cell consists of six upper-buckled Si atoms and the two HUCs are mirror symmetric. (c) A STM image of the hydrogenated silicene- (4×4) phase. The white rhombus marks an apparent unit cell of the structure. There are six bright protrusions in one HUC and one protrusion in the other HUC. (d) The structural model of a hydrogen-terminated (4×4) - β phase. The white and red rhombuses correspond to the positions of apparent unit cells of (4×4) - α and (4×4) - β phases, respectively, which are shifted relatively [27].

硅烯(4×4)- β 相氢化后Si—Si键长以及Si—Si键角都完全处于 sp^3 杂化的范围内. 氢原子的吸附作用使硅烯由 sp^2 - sp^3 混合杂化转变为 sp^3 杂化, 导致硅原子的翘曲高度发生变化, 最终诱导硅烯氢化后出现由稳定相构型到亚稳相构型的结构转变.

理论计算表明, 氢原子倾向于吸附在硅烯 1×1 结构中向上翘曲的那套硅原子子格上. 仔细观察我们所给出的吸附构型, 7个氢化的Si原子中有6个属于同一套Si原子子晶格, 而只有另一个是来自于另一套子晶格, 说明确实存在“子格吸附”的趋势. 在硅烯(4×4)- α 相的结构模型, 6个向上翘曲的硅原子分别属于两套不同的硅子格, 因此, 直接在这6个硅原子上吸附氢原子并不是一种最优的吸附构型.

与(4×4)相硅烯的氢化相似, 完全氢化的($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相硅烯也得到了有序的结构. 但是, 两种结构氢化后的表面有着非常明显的区别, 硅烯(4×4)相完全氢化得到的结构与原来的(4×4)周期相同, 而且表面呈现出较完美的长程有序性; 而($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相硅烯氢化后的表面上出现了一些密堆积的小亮点, 同时还有一些黑洞结构. 氢化后的高分辨STM图(图2)上可以更加清楚地看到, 密堆积的小亮点形成一些面积较大的有序结构, 通过测量周期发现这些密堆积亮点的晶格周期约为 3.8 \AA , 与硅烯 1×1 的晶格常数相同. 对氢化后的STM图进行快速傅里叶变换对应于Si-(1×1)信号的斑点的, 进一步证实氢化后得到了硅烯的(1×1)结构.

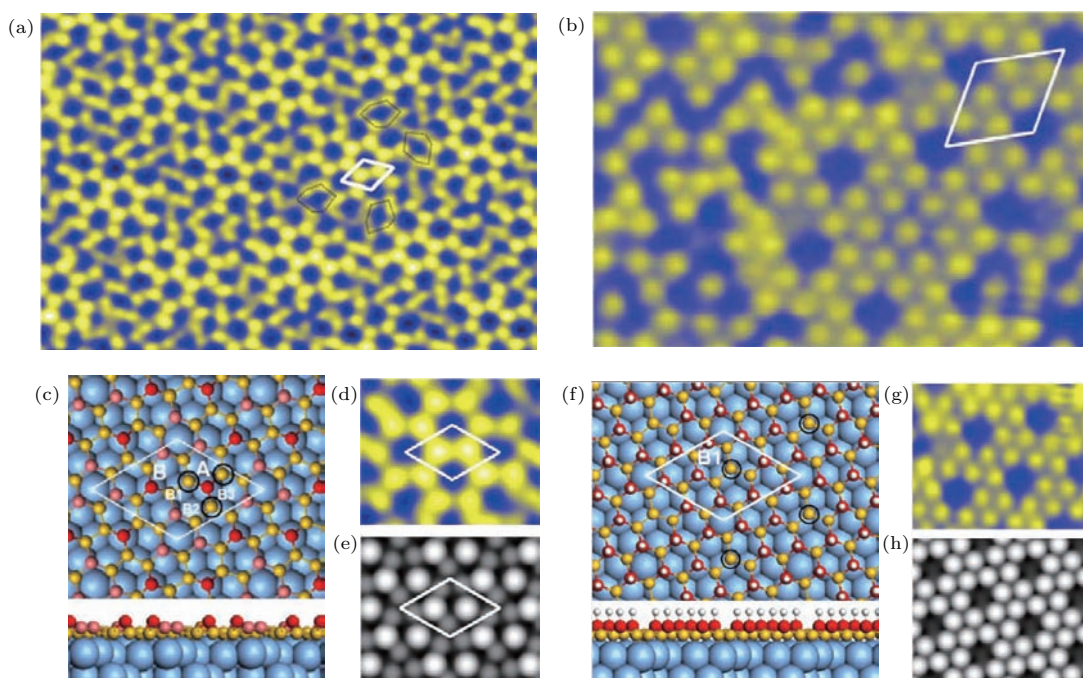


图2 (a) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相的高分辨STM图; (b) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相氢化后的高分辨STM图; (c) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相的结构模型俯视图与侧视图; (d), (e) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相的实验STM图与模拟STM图; (f) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相氢化后的结构模型俯视图与侧视图; (g), (h) 硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相氢化后的实验STM图与模拟STM图^[28]

Fig. 2. (a) A typical STM image of the monolayer silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (b) a typical STM image of the fully hydrogenated silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (c) top and side views of the structural model of the silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (d) high-resolution STM image shows a few complete honeycomb rings with ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ structure. The white rhombus represents the unit cell of the ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (e) simulated STM image of the monolayer silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (f) top and side views of the structural model of the fully hydrogenated silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase; (g), (h) experimental and simulated STM images of the fully hydrogenated silicene ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ phase^[28].

硅烯($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 相的结构一直存在较大的争议, 原因在于其STM图上除了有局域完美的($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 蜂窝状结构外, 还有一些

看起来很无序、充满缺陷的区域. 那些完美的($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ 结构可以通过已有的结构模型进行解释, 但是缺陷区域却无法理解. 氢化后的结

果揭示出了隐藏在 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 大周期重构结构下连续而完整的硅烯 $-(1 \times 1)$ 晶格,这说明硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相本质上是一种完整的硅烯薄膜,而不是由硅烯碎片拼接而成.此外,这种完美的硅烯 $-(1 \times 1)$ 结构也可以进一步排除Si-Ag合金的可能性.根据Jamgotchian等^[7]给出的结构模型,在硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相上那些看起来无序的区域其实是一些扭曲的六边形,是由外延应力较大所引起的.理论上预言的悬空状态下的硅烯完全氢化后可以得到硅烷,对应于双边氢化的结构,而我们实验中的硅烯薄膜生长在Ag(111)衬底上,因此只能实现单边氢化,所以得到的结构其实是一种半硅烷(half-silicane).结合密度泛函理论(DFT)计算,对氢化后的硅烯表面上存在的一些特征黑洞结构进行了详细分析,进一步了解了硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的氢化机理.与 (4×4) 相的氢化相同,氢原子也倾向于吸附在翘曲位置较高的硅原子上,但是硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的氢化能够得到相对较高的氢原子覆盖度(约为85.7%).

通过逐步退火对氢原子的脱附进行研究,发现硅烯上的氢原子脱附温度明显低于氢原子在石墨烯上的脱附温度,只要退火到450 K左右表面就会完全恢复,说明硅烯的氢化是一个可逆过程,硅烯可以在储氢方面有所应用.

3 硅烯的氧化

2015年,国际上首次报道成功制成了基于硅烯的场效应管^[16],但是要做成能实际应用的器件仍然面临很多困难.与石墨烯的惰性表面相比,硅烯并不能长时间稳定存在于大气环境下,因此非原位的输运测量非常困难.Padova等^[29]通过X-射线衍射、拉曼及俄歇电子能谱研究发现多层硅烯薄膜可以在大气下保持24 h的稳定性而仅有最顶层几层被氧化.Molle小组^[30]通过X-射线光电子能谱(XPS)研究发现虽然单层硅烯置于1000 L的氧气气氛下依然较为稳定,但是只要暴露于大气3 min,表面就开始被严重氧化,暴露一天时间硅烯就被完全破坏了.不过,Padova和Molle均发现在硅烯表面上覆盖 Al_2O_3 膜可以有效地保护硅烯不被氧化.正是利用这一方法,Molle与Akinwande小组^[16]合作制作出了硅烯场效应管器件,使得硅烯的输运测量有了突破性的进展.

另外,氧化也是除氢化以外常用的一种调控材料带隙的化学修饰方法.浙江大学的Wang等^[31]利用DFT计算深入地分析了在各种不同的成键构型下硅烯被氧化后的结构、热稳定性以及电子结构.他们发现硅烯的氧化强烈地依赖于氧化条件.在不同的氧化剂例如氧和羟基的作用下,硅烯可以被部分甚至完全氧化,而其电子态也将可以从零能隙调控至半金属、半导体甚至绝缘体态.

澳大利亚的Du等^[32]通过STM及原位拉曼光谱研究发现了硅烯氧化对其能隙结构的调控.他们分别在不同结构的硅烯表面上进行氧原子吸附研究,发现不同的硅烯翘曲构型会导致氧原子的吸附高度不同.对于 (4×4) 结构,氧原子优先吸附于桥位并且与相邻的两个Si原子形成Si—O—Si键,而对于 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相,氧原子则优先占据Si原子的顶位并与其形成Si—O键.氧原子的吸附会对硅烯的电子态造成影响,扫描隧道谱(STS)谱上可以观察到微弱的能隙信号.对于 (4×4) 、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 这三种不同的结构,氧化之后的能隙分别为0.18、0.9和0.22 eV.但是由于这个能隙是将STM针尖放置于氧原子上方所测得的,因此并不能由此得出该能隙是直接来源于氧化后的硅烯的结论.于是他们进一步在吸附氧原子附近干净硅烯表面采集STS谱,证明了吸附氧原子可以在其周围3 nm范围内引起硅烯产生能隙,进而证明了氧原子吸附对硅烯电子结构的有效调制.氧化对硅烯能隙和能带结构的调控作用随后也分别由角分辨光电子能谱(ARPES)和DFT结果得到了验证^[33].在氧化之前,硅烯表面可以观察到一个由Si和Ag的轨道杂化所形成的鞍形金属性的混合表面态,鞍点位于费米面以下0.15 eV的位置.该表面态在氧气通量达到600 L时开始逐渐消失,与此同时,一个非对称的能带开始出现,其最高点位于-0.6 eV,证实了氧化后能隙的出现,如图3所示.通过STM扫描可以发现,此时的硅烯已经被完全氧化,表面上的有序翘曲结构消失,形成了无序的无定形氧化硅.

另外,他们通过拉曼光谱研究发现,虽然 (4×4) 、 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 这三种硅烯结构在氧环境中非常不稳定,极易形成无定形氧化硅,然而硅烯的另外一种结构, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 相,却显示出良好的大气稳定性.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 结构可以在大气环境中存在 120 h 左右. 正是利用了硅烯的不同相化学稳定性存在差别这一特点, 他们首先在 (4×4) 硅烯上生长了硅烯 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 单层, 然后通过氧化插层的方法将中间层 (4×4) 硅烯氧化, 从而得到了准非支撑的顶层 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 硅烯, 成功地将硅烯从金属基底上剥离, 并且获得了准自由硅烯单层的原子结构

像、电子能带结构以及声子特征谱等一系列极其重要的信息. 由于氧化硅烯层作为介电层阻碍了金属基底对上层硅烯层的电子掺杂, 准自由硅烯单层的狄拉克锥点向费米面移动了 0.07 eV. 同时由于面内拉应力释放, 准自由硅烯层拉曼 E_{2g} 特征峰发生显著移动. 这一发现为未来硅烯器件的研发提供了重要的科学和技术基础 [34].

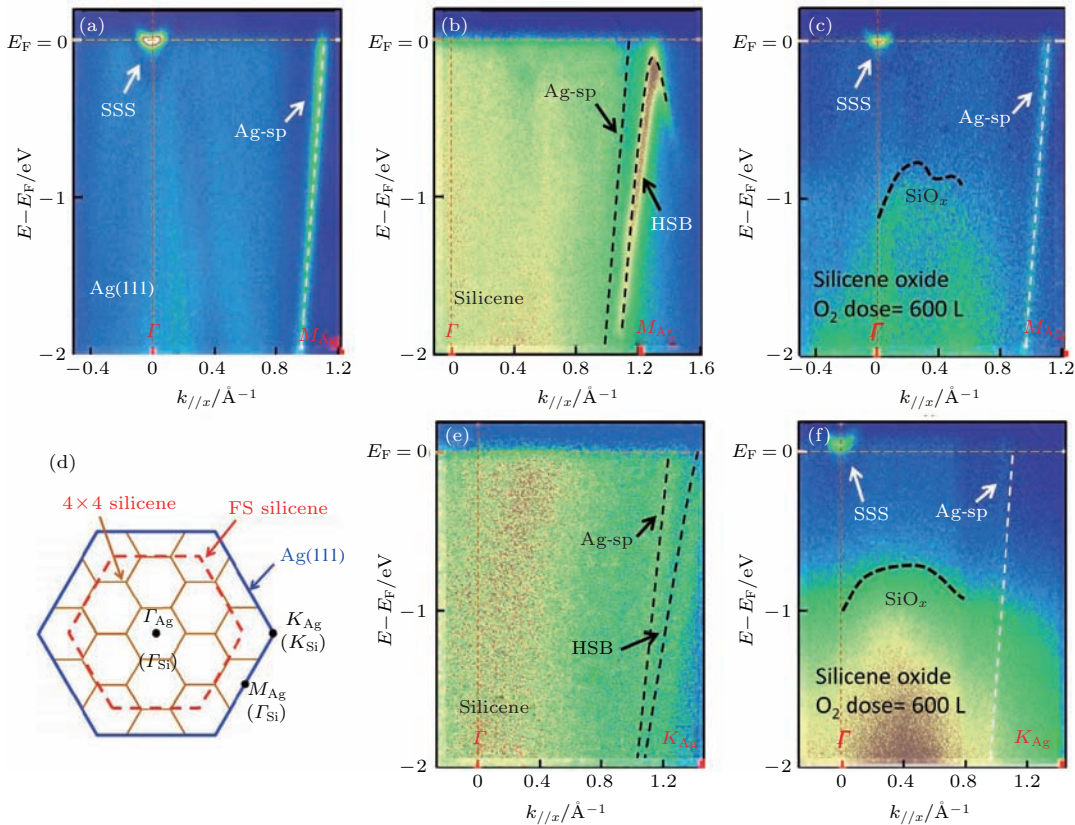


图3 ARPES测量得到的能带图 (a)干净的Ag(111)表面的能带结构; (b), (e) Ag(111)表面生长的硅烯 (4×4) 相的能带结构; (c), (f) 氧化后的硅烯 (4×4) 相的能带结构; (d) 布里渊区示意图 [33]

Fig. 3. Energy vs. k dispersion measured by ARPES for (a) clean Ag(111) surface, (b), (e) (4×4) silicene grown on Ag(111), and (c), (f) oxidized silicene on Ag(111), respectively. SSS in (a) and (b) denotes the Shockley surface state. HSB in (b) denotes the hybrid surface band. (d) Schematic diagram of the Brillouin zone for (4×4) silicene grown on Ag(111) [33].

4 硅烯的氯化

卤素原子包括F, Cl, Br, I具有较高的电子亲和能、超高的化学反应活性以及强氧化性, 通常也被用来对材料进行功能化修饰. Gao等 [35] 计算了硅烯卤化的结构及电子性质, 发现硅烯卤化后也可以形成类似于硅烷的结构, 所有结构的形成能均为负值, 因此这些结构都非常稳定, 有望在实验上制备出来. 硅烯卤化后也会打开能隙, 但是能隙值比硅烷小, 从氟化硅烯(F-

silicene)到碘化硅烯(I-silicene), 能隙先增大后减小, 这主要是Si—Si键键能与Si—X键键能相互竞争的结果. 由于F-silicene ($E_g = 1.469$ eV)与I-silicene ($E_g = 1.194$ eV)的能隙值与常规场效应晶体管通道材料如GaAs ($E_g = 1.4$ eV)和体相Si ($E_g = 1.1$ eV)的能隙值相近, 因此他们认为这两种材料将是制作场效应管通道的理想候选材料. 中国科学院物理研究所的Fu等 [36] 也通过计算研究了卤化对硅烯电子性质的调制. 计算结果发现, 由于硅和卤族元素的轨道杂化, 增加了自旋轨道耦

合的能力. 通过施加双向拉伸应力, 可以实现卤化硅体系的费米能级处的 s^- 和 p_{xy} 能带顺序发生反转, 从而将卤化硅体系从普通绝缘体变成有着较大自旋轨道耦合能隙的拓扑绝缘体材料. 以碘化硅

材料为例, 施加约为 2.5% 大小的拉伸应力, 就能使其转变为具有 0.5 eV 拓扑能隙的二维拓扑绝缘体, 为实现室温量子自旋霍尔效应提供了又一种新的材料.

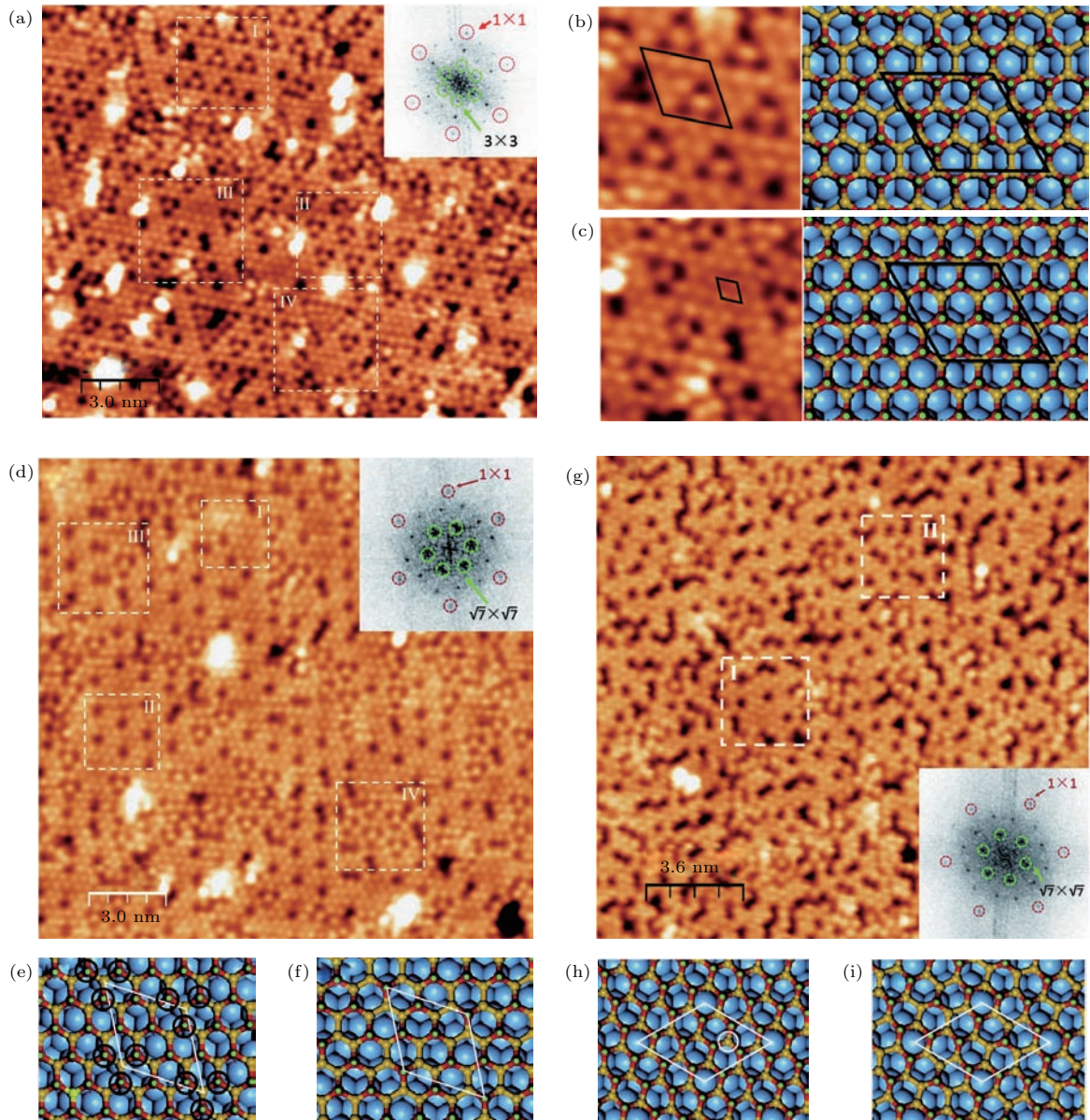


图 4 (a) 硅烯 (4×4) 相氯化后的 STM 图, 其中右上角为该 STM 图的傅里叶变换图; (b), (c) 分别为硅烯 (4×4) 相氯化后形成的 (4×4) 结构和 (1×1) 结构的模型图; (d) 硅烯 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 相氯化后的 STM 图, 其中右上角为该 STM 图的傅里叶变换图; (e), (f) 硅烯 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 相氯化后形成的 (1×1) 结构的模型图; (g) 硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相氯化后的 STM 图, 其中右上角为该 STM 图的傅里叶变换图; (h), (i) 硅烯 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相氯化后形成的 (1×1) 结构的模型图 [37]

Fig. 4. (a) A typical STM topographic image of fully chlorinated (4×4) phase. The inset is the FFT pattern of the STM image. The spots marked by red (green) circles are 1×1 (3×3) spots. (b), (c) Zoom in images of areas I and III marked in Fig. 4 (a) and the corresponding structure models. (d) A typical STM image of the $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ phase after fully chlorinated. (e) Model of fully chlorinated silicene (1×1) structure, with black circles corresponding to possible defect sites. (f) Model of trimer defects arranged in a $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ pattern (with respect to the silicene (1×1)). (g) A typical STM image of chlorinated silicene $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$. The areas marked as rectangles I and II includes typical monomer and trimer defects, respectively. (h) Model of fully chlorinated silicene (1×1) lattice. (i) Model of trimer defect lattice after chlorination [37].

之前我们通过在硅烯表面吸附氢原子, 实现了单层硅烯的饱和氢化. 在此基础上, 我们又对单层硅烯进行了吸氯的实验, 系统地研究了Ag(111)上包括 (4×4) , $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 三种不同结构在氯化之后的变化情况^[37]. 利用加热到2000 K的钨丝将通入真空中的氯气裂解成氯原子, 然后氯原子吸附到处于室温的硅烯上. 在通入的氯原子较少时, 氯原子仅仅吸附于翘曲较高的硅原子上方, 而不会改变硅烯的翘曲结构. 但是当通入的氯原子逐渐增多, 硅烯的翘曲结构将发生变化, 并形成新的超结构. 对于 (4×4) 结构, 在氯化之后呈现出两种不同的有序结构. 其中一种结构表现为每个单胞中有7个亮点原子, 构成两个不对称的HUC, 其中一个HUC内有6个亮点, 而另一个HUC内只有中间一个亮点. 这与 (4×4) 结构的氢化结果完全相同, 因此我们用同样的吸附机理来对它进行解释, 也就是在硅烯氯化的过程中发生了一个由 (4×4) - α 相到 (4×4) - β 相的结构相变, 每一个氯原子都吸附于 (4×4) - β 相结构中向上翘曲的Si原子的上方. 这种吸附构型同样可以观察到两种镜像对称的 (4×4) 畴. 另外一种结构表现为一些密堆积结构的三角形畴, 通过测量周期发现这些密堆积亮点的晶格周期约为3.8 Å, 与硅烯 (1×1) 的晶格常数相同. 对其进行快速傅里叶变换对应于Si- (1×1) 信号的斑点, 进一步证实氯化后得到了硅烯的 (1×1) 结构, 每一个氯原子都吸附于硅烯的 (1×1) 结构中向上翘曲的子晶格上方. 这种三角形畴同样也存在两个互为镜像对称的结构(图4(a)—(c)).

同样对 $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ 相进行吸氯实验之后发现, 这两种相在饱和氯化之后都会转化为密堆积形的 (1×1) 结构, 也就是说这两种该结构在吸氯过程中都伴随着一个翘曲结构向 (1×1) 的转化(图4(d)—(i)). 虽然由于应力的存在, 这两种相在氯化之后仍然存在较多的缺陷, 但是氯化之后得到的 (1×1) 结构充分说明了这两种相的本质都是一种蜂窝状单层硅烯, 所不同的只是翘曲原子的排列方式.

5 硅烯的其他化学修饰方法

除了氢化、氧化及卤化可以调控硅烯的带隙外, 2012年, 美国莱特州立大学的Osborn和Farajian^[38]通过计算发现硅烯锂化后也会打开一个带

隙, 而且这是一种新型的调控硅烯带隙的方法. 计算结果表明Li原子会优先吸附在硅烯上翘曲较低的硅原子上, 这与石墨烯的锂化相同, 但与硅烯的氢化不同, 氢原子是优先吸附在翘曲较高的硅原子上. 完全锂化的硅烯(silicel)可以像硅烷一样稳定存在, Li原子的吸附能为2.394 eV/atom, 打开的带隙为0.368 eV, 相比之下, 石墨烯锂化后依然还是金属. 此外, 他们发现硅烯锂化后可以实现将稳定的硅烯基材料分离出来, 这对于硅烯的物性测量及其他纳米器件应用有极大的帮助. 但是Si—O键比Si—Li键更强, 因此实际应用时需要在这种材料上盖上保护层防止氧化问题.

2013年, 比利时安特卫普大学的Peeters等^[39]计算了硅烯表面上碱金属原子、碱土金属原子、3d过渡族原子的化学吸附问题, 发现与石墨烯相比, 硅烯的低翘曲结构使其具有较高的化学反应活性, 所有金属原子与硅烯表面的相互作用都非常强, 碱金属和碱土金属的结合能为1—3 eV, 而过渡金属原子有更大结合能3—7 eV, 且金属原子吸附后都会出现向硅烯掺杂电子的情况, 因此硅烯表现出金属性. 他们通过扩散路径分析发现, 金属原子在硅烯上的迁移扩散比在石墨烯更加困难, 需要克服更高的势垒. 碱金属原子Li, Na和K会优先吸附在硅烯的空位上而不会出现任何晶格扭曲. 碱土金属原子Be, Mg和Ca的吸附会将硅烯转变为窄带隙的半导体, 且在硅烯上的吸附行为与在石墨烯上完全不同. 对于过渡族原子Ti, V, Cr, Mn等, 由于半满的d轨道作用, 这些金属原子的吸附表现出多样的结构、电子性质与磁性, 对于不同的原子类型与原子半径, 体系会表现出金属、半金属或半导体行为. 此外, Peeters小组还计算了B, N, Al和P原子对硅烯的化学修饰问题. 他们发现B, N, Al和P原子在硅烯表面上的最优吸附位分别为谷位(valley)、桥位(bridge)、谷位(valley)和顶位(hill). B, N和P原子会与硅烯衬底之间有很强的成键作用, 不仅会附着在硅烯表面上, 而且会渗透入硅烯晶格内, 相比之下Al原子则成键较弱, 而这些原子在石墨烯表面的吸附通常依赖于缺陷及畴界, 这与硅烯有很大差别. 对于B, N和P原子, 无论是直接吸附还是替位取代都会从硅烯获得电子, 而Al原子则会对硅烯形成n型掺杂的效果.

2015年, 浙江大学的Pi等^[40,41]计算了B原子和P原子对氢化后的硅烯的掺杂作用. 理论研究表

明, 悬空状态下的硅烯氢化后会打开一个较大的能隙, 实现半金属到绝缘体的转变, 因此掺杂就成为对氢化后的硅烯进行能带调控的一个非常有效的手段. 在DFT的框架之下, 他们计算了B原子和P原子掺杂后的氢化硅烯的能带结构. 计算发现, 当B原子和P原子的掺杂密度在1.4%—12.5%范围内时, 氢化后的硅烯能够实现从非直接带隙半导体到直接带隙半导体的转变. 而这一特性将更有利于硅烯在太阳能电池以及发光器件等方面的应用.

通过第一性原理的计算, 清华大学的Zheng等^[42]发现, Fe原子和Cr原子的掺杂能使硅烯产生磁性. 他们将硅烯的(4 × 4)单胞中的一个硅原子替换为一个Fe原子或者一个Cr原子, 形成一个掺杂浓度为3.2%的掺杂硅烯. 由于硅烯独特的翘曲结构, 进行原子替换之后会形成两种不同的结构: 一种是掺杂原子位于硅平面之下, 称为Fe-I(Cr-I); 另外一种则是掺杂原子位于硅平面之上, 称为Fe-II(Cr-II). 对于Fe-I(Cr-I), 其磁矩与外加电场之间为近似线性的关系. 但是对于Fe-II, 在外加电场的作用下却表现出非常明显的开关效应, 预示着磁性硅烯在电磁器件方面的潜在应用价值.

对于金属原子对硅烯能带的修饰作用, 虽然理论上已有较多的讨论, 但是实验上的进展还相对较少. Molle等^[30]通过XPS研究了以Ag(111)为基底的硅烯薄膜在覆盖了铝薄膜之后, Si的2p峰发生了红移, 说明硅和铝之间存在着轨道杂化. 相反, Friedlein等^[43]研究了以ZrB₂(0001)为基底的硅烯薄膜在覆盖了铝薄膜之后并没有发现Si的2p峰存在明显移动, 表明硅和铝之间并不存在较强的相互作用. 进一步, 该小组又利用APRES和低能量电子衍射研究了ZrB₂(0001)表面的硅烯薄膜在覆盖了不同厚度的K原子之后原子结构和能带结构发生的变化^[44]. 他们发现, K原子的吸附并不能改变硅烯原有的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 结构, 但是在能带结构方面, 一个新的能带“X5”出现在点. 该能带是由K原子的电荷转移至硅烯的空带上产生的, 进而导致了 π 能带向更高能量处的移动以及Zr原子与Si原子之间更强的轨道杂化作用.

超卤素(superhalogen)是电子亲和能(electron affinity)比Cl还要高的一类基团或分子, 与卤素元素相比, 超卤素表现出电负性更大、结构更丰富、性质更新颖等更加丰富的特征. 在当前所有超卤素中, Mn_xCl_y是磁性超卤素中非常特殊的一类. 由

于Mn_xCl_y具有较高的电子亲和能以及本征磁性, 因此非常适合于对材料进行功能化修饰. 2014年, 北京大学王前教授课题组采用磁性超卤素MnCl₃替代传统的卤素原子对硅烯进行功能化修饰, 并对MnCl₃的最优吸附位及不同覆盖度下硅烯的结构及电子性质变化进行研究, 发现单个MnCl₃会优先吸附在硅烯的空位上, Mn原子和其中两个Cl原子与Si原子成键, 得到四重配位构型的Mn. MnCl₃的吸附作用会使硅烯由零能隙的半金属转变成磁性半导体, 能隙大小可以通过改变MnCl₃的覆盖度或者是将MnCl₃与Cl共吸附来进行调控^[45].

以上所有这些不同原子的吸附行为均表明硅烯表面的化学反应活性很高, 通过化学修饰或者替代掺杂等化学功能化方法可以有效地调控硅烯的结构及电子性质.

6 总结与展望

硅烯是一种二维狄拉克费米子材料, 具有超薄单原子层厚度, 载流子迁移率高, 是设计高速电子器件的一种理想材料. 但是, 硅烯是一种零能隙的半金属, 导带和价带形成锥形结构并相交于布里渊区中的K点. 由于能隙为零, 利用纯硅烯做通道的器件无法实现一个有效的“关”态, 不利于场效应晶体管中逻辑器件的应用. 因此, 在不破坏硅烯本身优异物性, 如超高载流子迁移率的前提下, 调控硅烯的能带结构从而打开带隙就成为当前一个非常重要的课题. 化学功能化是调控二维材料的结构和电子性质的一种有效方法. 最近几年, 人们在硅烯的化学功能化方面做出了一系列卓有成效的工作, 在不破坏硅烯本身优异物性, 对硅烯的能带结构进行了调控并且打开了带隙, 同时也起到了钝化硅烯表面的作用, 为硅烯的进一步器件化应用扫清了疑惑. 然而硅烯器件的研究工作还只是刚刚展开, 还有大量的物理问题需要去探索. 可以期望在不久的将来, 硅烯的研究发展会成为不逊色于石墨烯的研究领域.

参考文献

- [1] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131
- [2] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804

- [3] Liu C C, Feng W, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
- [4] 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
- [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] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 045802
- [7] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N, Ealet B, Hoarau J Y, Aufray B, Bibérian J P 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 172001
- [8] Enriquez H, Vizzini S, Kara A, Lalmi B, Oughaddou H 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 314211
- [9] Gou J, Zhong Q, Sheng S X, Li W B, Cheng P, Li H, Chen L, Wu K H 2016 *2D Mater.* **3** 045005
- [10] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
- [11] Li K L, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 372
- [12] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Wu K 2016 *Nat. Chem.* **8** 563
- [13] Chen L, Liu C C, Feng B J, He X Y, Cheng P, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, Wu K H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [14] Chen J, Du Y, Li Z, Li W B, Feng B J, Qiu J L, Cheng P, Dou S X, Chen L, Wu K H 2015 *Sci. Rep.* **5** 13590
- [15] Zhuang J C, Xu X, Du Y, Wu K H, Chen L, Hao W, Dou S X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 161409
- [16] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [17] Tsai W F, Huang C Y, Chang T, Lin R H, Jeng H T, Bansil A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1500
- [18] Ezawa M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 055502
- [19] Ezawa M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 026603
- [20] Tabert C J, Nicol E J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 197402
- [21] Pan H, Li Z, Liu C C, Zhu G, Qiao Z, Yao Y G 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106802
- [22] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
- [23] Lebègue S, Klintonberg M, Eriksson O, Katsnelson M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117
- [24] Voon L C L Y, Sandberg E, Aga R S, Farajian A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
- [25] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
- [26] Zhang P, Li X D, Hu C H, Wu S Q, Zhu Z Z 2012 *Phys. Lett. A* **376** 1230
- [27] Qiu J L, Fu H X, Xu Y, Oreshkin A I, Shao T N, Li H, Meng S, Chen L, Wu K H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 126101
- [28] Qiu J L, Fu H X, Xu Y, Zhong Q, Meng S, Li H, Chen L, Wu K H 2015 *ACS Nano* **9** 11192
- [29] Padova P D, Ottaviani C, Quaresima C, Olivieri B, Imperatori P, Salomon E, Angot T, Quagliano L, Romano C, Vona A, Muniz-Miranda M, Generosi A, Paci B, Lay G L 2014 *2D Mater.* **1** 021003
- [30] Molle A, Grazianetti C, Chiappe D, Cinquanta E, Cianci E, Tallarida G, Fanciulli M 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4340
- [31] Wang R, Pi X, Ni Z, Liu Y, Lin S, Xu M, Yang D 2013 *Sci. Rep.* **3** 3507
- [32] Du Y, Zhuang J, Liu H, Xu X, Eilers S, Wu K, Cheng P, Zhao J, Pi X, See K W, Peleckis G, Wang X, Dou S X 2014 *ACS Nano* **8** 10019
- [33] Xu X, Zhuang J C, Du Y, Feng H F, Zhang N, Liu C, Lei T, Wang J, Spencer M, Morishita T, Wang X L, Dou S X 2014 *Sci. Rep.* **4** 7543
- [34] Du Y, Zhuang J C, Wang J, Li Z, Liu H S, Zhao J J, Xu X, Feng H F, Chen L, Wu K H, Wang X L, Dou S X 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600067
- [35] Gao N, Zheng W T, Jiang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 257
- [36] Fu H X, Ren J, Chen L, Si C, Qiu J L, Li W B, Zhang J, Sun J T, Li H, Wu K H, Duan W H, Meng S 2016 *Euro Phys. Lett.* **113** 67003
- [37] Li W B, Sheng S X, Chen J, Cheng P, Chen L, Wu K H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155410
- [38] Osborn T H, Farajian A A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 22916
- [39] Sivek J, Sahin H, Partoens B, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085444
- [40] Pi X D, Ni Z Y, Liu Y, Ruan Z, Xu M, Yang D 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4146
- [41] Wang R, Xu M S, Pi X D 2015 *Chin. Phys. B* **24** 086807
- [42] Zheng R, Lin X, Ni J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 092410
- [43] Friedlein R, van Bui H, Wiggers F B, Yamada-Takamura Y, Kovalgin A Y, de Jong M P 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 204705
- [44] Friedlein R, Fleurence A, Sadowski J T, Yamada-Takamura Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 221603
- [45] Zhao T, Zhang S, Wang Q, Kawazoe Y, Jena P 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22979

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Chemical functionalization of silicene*

Yang Shuo Cheng Peng[†] Chen Lan Wu Ke-Hui

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 6 September 2017; revised manuscript received 10 October 2017)

Abstract

Silicene exhibits extraordinary physical properties especially Dirac fermion characteristics. However, the zero-gap band structure of silicene hinders its applications in nanoelectronic and optoelectronic devices. It is thus desirable to open a finite band gap in silicene. Chemical functionalization is a commonly used method to tailor the structures and electronic properties of two-dimensional materials. In this paper we review the recent 3-year progress of silicene, including its hydrogenation, oxidization, halogenation, and other methods to modify silicene.

Keywords: silicene, two-dimensional system, Dirac fermion, chemical functionalization

PACS: 68.37.-d, 68.37.Ef, 81.05.-t, 81.07.-b

DOI: [10.7498/aps.66.216805](https://doi.org/10.7498/aps.66.216805)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674368).

[†] Corresponding author. E-mail: pcheng@iphy.ac.cn