

单层硅 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定性和电子结构密度泛函研究*

宋健 李锋 邓开明[†] 肖传云 阚二军 陆瑞锋 吴海平

(南京理工大学理学院应用物理系, 南京 210094)

(2012年4月6日收到; 2012年7月15日收到修改稿)

采用密度泛函计算方法, 研究了二维单层硅 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定性及其电子结构. 通过对纯硅纳米片 Si_6 、加氢钝化的硅纳米片 Si_6H_6 以及添加苯基钝化的硅纳米片 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 对比研究, 揭示了 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定性机理. 通过电子结构研究, 发现 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 与 Si_6H_6 类似, 显示间接带隙半导体性质.

关键词: 单层硅 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, 稳定性, 电子结构, 密度泛函

PACS: 68.03.Hj, 68.65.-k, 73.90.+f, 71.15.Mb

1 引言

石墨烯^[1,2]研究领域的快速进展带动了硅材料类似纳米结构^[3,4]的研究. Yusuke 等在 2010 年通过软化学剥离的方法, 合成了利用苯基饱和纯硅纳米片悬挂键的有机硅纳米片^[5]: $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$. 然而, 其稳定性机理和电子结构尚缺研究. 本文采用密度泛函理论方法, 对 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定性和电子结构进行较为深入的计算研究, 分析了 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 为什么能够稳定存在, 并探讨其电子结构特性.

2 计算方法

理论计算使用的是维也纳从头计算模拟软件包 (VASP)^[6-8]. 在密度泛函理论 (DFT) 框架下, 采用缀加平面波方法 (PAW)^{[9][10]}, 取 PW91 为交换关联势^[11]. 计算采用超单胞方法, 真空层为 18 Å, 以确保不同层间的相互作用可以忽略. 取截断能为 700 eV, K 空间的网点为 $(10 \times 10 \times 1)$. 结构优化取用不同的晶格常数 (变化范围 0.1 Å) 进行自洽的总能计算, 将得到的总能与对应的晶格常数进行数值拟合, 找出能量最低点, 取其对应的晶格常数. 收敛标准为能量 10^{-5} eV, 最大离

子受力小于 10^{-3} eV/Å. 我们对 Si_6H_6 优化结果是 Si—Si 键长 2.36 Å, 晶格常数 3.89 Å, 与实验值结果 2.53 Å 和 3.83 Å 十分接近, 表明我们所采用的方法是合理的.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定结构

考虑到 Ph_2 在纳米片中存在的四种可能取代 H 方式, 如图 1 所示. 通过计算得到 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 四种同分异构体的总能, 如表 1 所示. 发现 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -1 的总能最小, 实验合成所制备的样品也是这种结构. 因此, 其为 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的基态结构. 苯基均匀分布在硅纳米片的两边的能量最小, 主要是由于苯基之间形成平行结构, 苯基之间的静电相互作用比较小. 与之相反, 在 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -2 中, 两边的苯基分布呈 60° 夹角, 使得部分原子间距过小, 导致静电相互作用增强, 减弱了体系的稳定性. 而在 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -3 中, 次近邻和近邻的苯基距离相对较近, 静电排斥力较强, 所以总能最大. 与之类似, 在 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -4 中, 主要是次近邻的苯基距离较近, 总能相对较高, 稳定性较差. 因此, 通过上面的总能计算和分析可以看到, 苯基之间的静电相互作用是决定其稳定性的因素.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10974096, 11004107) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20103219110032, 20113219110032) 资助的课题.

[†] E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn

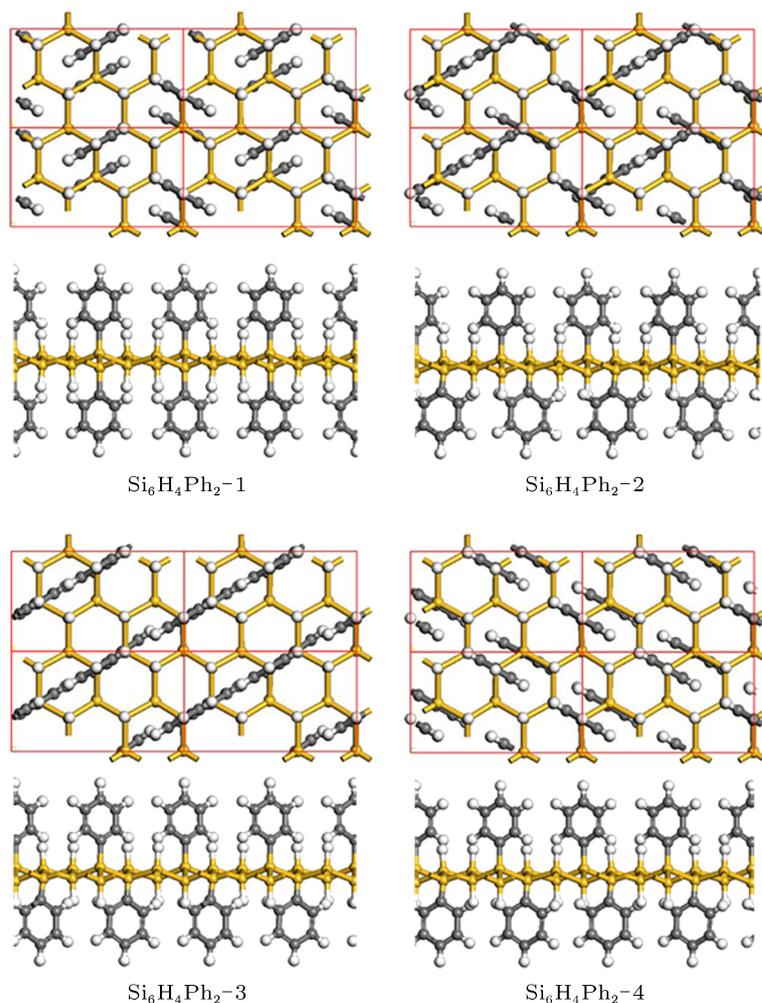

 图1 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 四种同分异构体 (上为俯视图, 下为侧视图)

 表1 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 同分异构体的总能

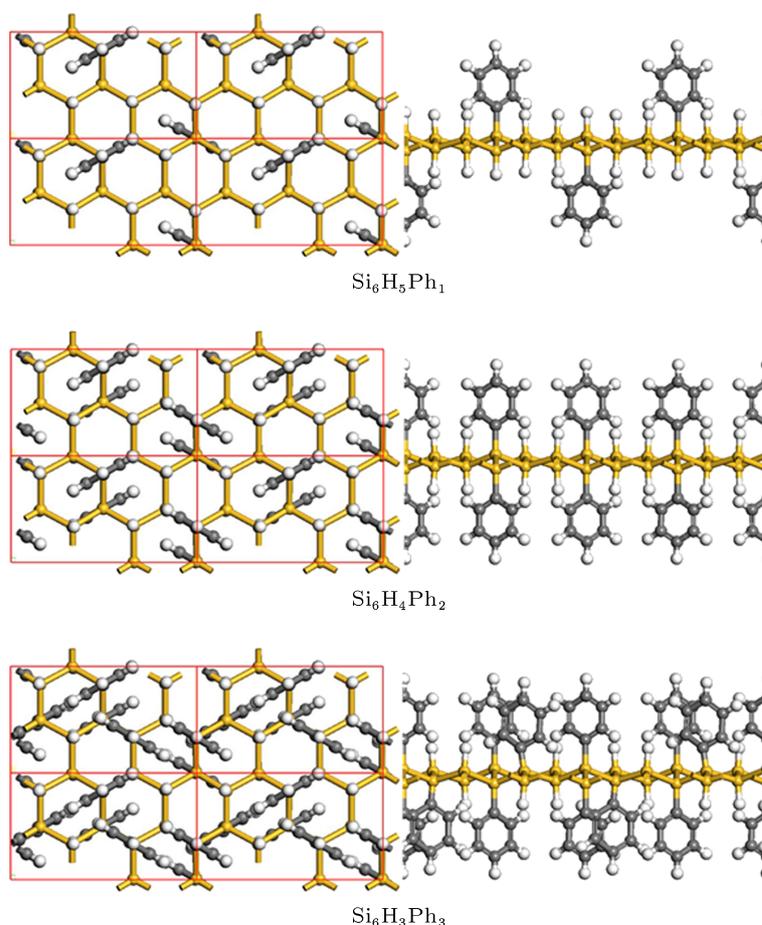
同分异构体	$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -1	$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -2	$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -3	$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ -4
总能/eV	-381.58	-381.52	-381.36	-381.44

3.2 $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$, $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 稳定性对比

虽然我们初步了解了 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 中两个苯基分布方式的物理原因, 但是实验上, 为什么只能形成双苯基的结构, 而不能在一个硅六圆环上形成单苯基或者三苯基的结构? 为了讨论其成因, 我们先定义形成能 $E_f = E_{\text{SiP}} + E_{\text{H}} - E_{\text{SiH}} - E_{\text{P}}$, 其中, E_{SiP} 是 $\text{Si}_6\text{H}_{(6-n)}\text{Ph}_n$ 的总能量, E_{H} 是 n 个氢原子的能量, E_{SiH} 是 Si_6H_6 的总能量, 而 E_{P} 是 n 个苯基的能量。

优化后的 $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$, $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 最稳

定的结构如图 2 所示. 通过总能计算可知: $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$, $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 和 $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 这三种稳定结构的总能分别为 -243.42 eV, -381.58 eV 和 -518.36 eV. Si_6H_6 的单倍晶胞总能为 -105.36 eV, 苯基的为 -76.25 eV. 根据形成能公式, 这三种反应都为吸热反应, 生成 $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$ 每结合一个苯基要吸收 0.50 eV 的能量, 生成 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 每结合一个苯基要吸收 0.47 eV 的能量, 生成 $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 每结合一个苯基要吸收 0.70 eV 的能量. 反应生成 $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 要吸收的能量最多, 生成 $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$ 要吸收的能量次之, 生成 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 要吸收的能量最小, 所以 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的总能相对最低, 结构最为稳定。


 图2 $\text{Si}_6\text{H}_5\text{Ph}_1$, $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Ph}_3$ 的稳定结构 (左为俯视图, 右为侧视图)

3.3 Si_6 , Si_6H_6 , $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的电子结构

上面的研究得知了化学合成 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定机理, 接下来我们详细研究其电子结构特点. 重点比较其与类似材料没有饱和的硅纳米片 Si_6 和完全氢化的硅纳米片 Si_6H_6 电子结构的差异. 在研究中, Si_6 的结构以 Cahangirov^[12] 小组的结论作为初始模型, 而 Si_6H_6 的结构以实验中的结论作为初始模型.

对初始的结构进行完全不加限制优化后, 发现 (如表 2 所示) Si_6 的 Si—Si 键长、键角与前人报道的结果相似^[12]. Si_6H_6 的 Si—Si 键长与实验值相近^[13]. 从 Si—Si 键长分析, 可以看出 Si_6H_6 的 Si—Si 键长比 Si_6 的 Si—Si 键长多 0.1 Å, 说明氢化硅片后, 由于 Si—H 键的存在, 削弱了 Si—Si 键, 从而增加了 Si—Si 键长. 而 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 连苯基的 Si—Si 键长比 Si_6 的 Si—Si 键长多了 0.13 Å, 其余的 Si—Si 键长为 2.365 Å, 说明苯基与硅成键更强.

 表 2 Si_6 , Si_6H_6 , $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 优化后的键长、键角等

结构	键长 / Å	键角 / (°)	晶胞长 / Å	晶胞宽 / Å
Si_6	Si—Si: 2.26; 2.25 ^[12]	115.4; 116.4 ^[12]	11.46	6.62
Si_6H_6	Si—Si: 2.36; 2.35 ^[13] Si—H: 1.50	111.3	11.70	6.75
$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$	苯基 Si—Si 苯基: 2.39 其余 Si—Si: 2.36 Si—H: 1.50	110.7	11.71	6.76

图3给出了 Si_6 , Si_6H_6 , $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的能带图. 由图可以看出 Si_6 的带隙为 0, 价带和导带在布里渊区的 G 点处重合, 在此附近能带与 K 点呈现近线性关系, 表现出与石墨烯相同的特性. Si_6H_6 的价带顶在 G 点, 导带底在 B 点, 带隙是 2.17 eV, 呈现出间接带隙半导体的特点. 相对于纯硅纳米片来说,

由于氢化的作用, 导致表面悬挂键的饱和, 从而打开了一个较大的能隙. 类似 Si_6H_6 , $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的价带顶在 G 点, 导带底在 B 点, 带隙为 2.04 eV, 也为间接带隙半导体. 从能带结构中可以看到, 苯基对材料的导带底和价带顶基本没有什么影响. 也就是说, 苯基的嫁接并没有改变 Si_6H_6 的基本

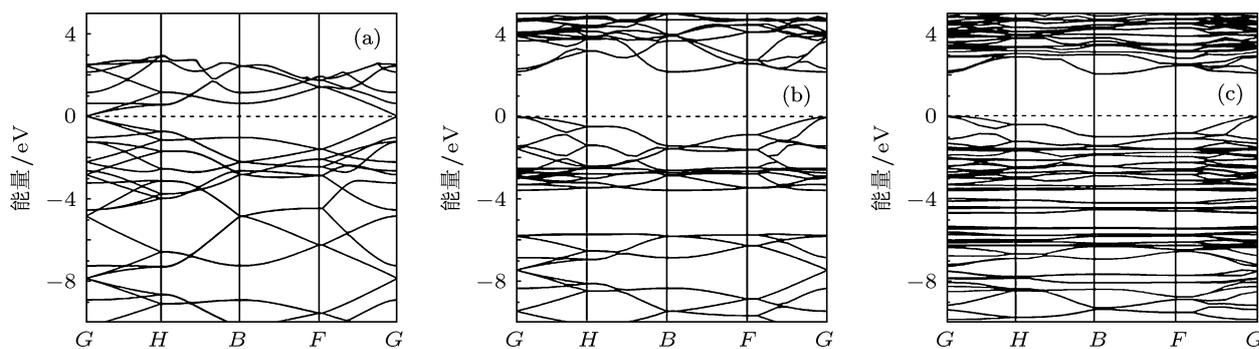


图3 (a) Si_6 的能带图; (b) Si_6H_6 的能带图; (c) $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的能带图

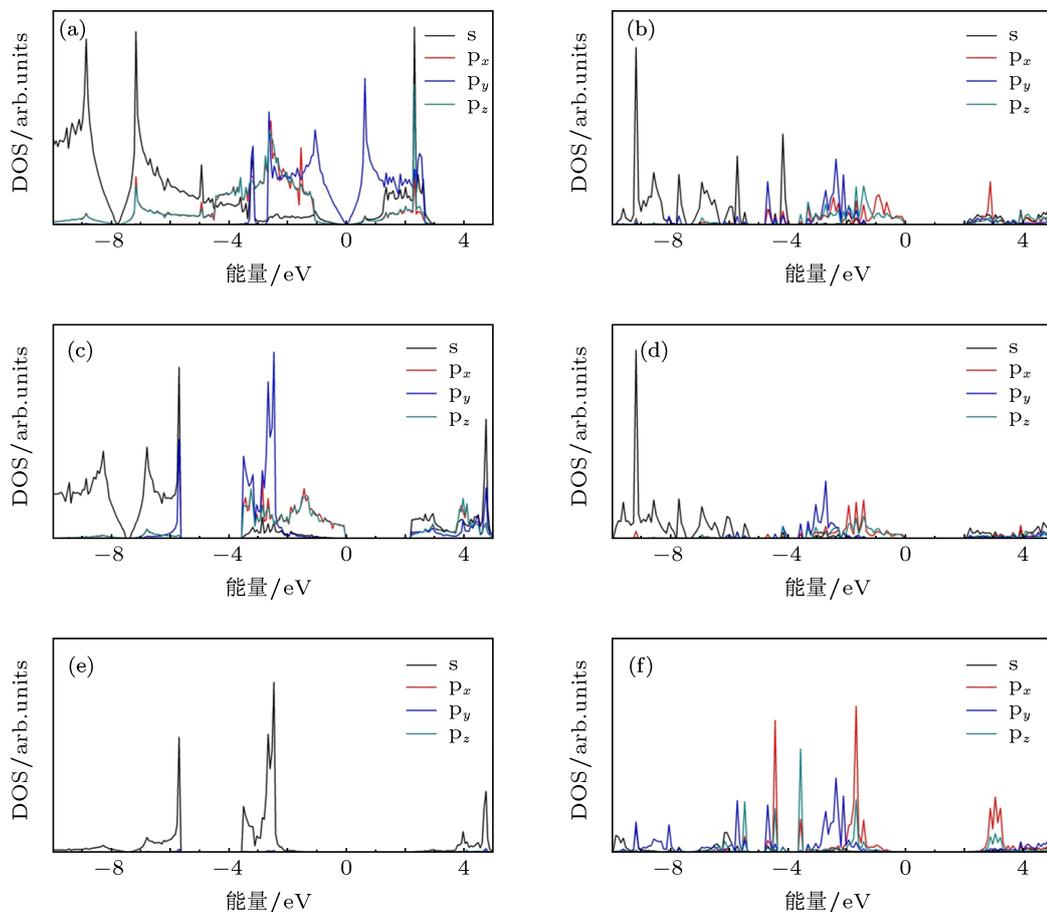


图4 (a) 对应 Si_6 中硅原子的分态密度; (b) 和 (c) 分别对应 Si_6H_6 中硅和氢的分态密度; (d), (e) 分别对应 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 中被苯基和氢钝化的硅原子的分态密度, (f) 对应 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 中苯基中连接硅原子的碳原子的分态密度

电子性质.

为了更加清楚地看清楚导带和价带的组成成分和各个原子的贡献, 我们画出了这三种结构所对应原子的分波态密度 (图 4). 由图可以看出, Si_6 费米能级处的悬挂键是由硅的 P_y 轨道提供的 (我们的坐标系中, y 方向是垂直于纳米片表面的方向), 而它的 P_x 与 P_z 有很强的耦合. 在 Si_6H_6 中, 由于 H 的饱和效应, 硅的 P_y 成键轨道分布在较低能量区域, 而费米能级附近的能级是由硅的 P_x 轨道和 P_z 轨道耦合提供的. 与 Si_6H_6 中的电子态类似, $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 中靠近费米能级处的态主要是硅原子的 P_x 和 P_z 提供的. 而苯基的作用与 H 类似, 其贡献在低能量区域.

4 结论

采用密度泛函方法讨论了 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的稳定性和电子结构. 发现苯基对的分布主要是受静电相互作用影响. 而对于不同数目的 $\text{Si}_6\text{H}_{(6-n)}\text{Ph}_n$ 的分析发现, 形成可取代苯基的数目主要是由其形成能所决定. 通过电子结构研究, 发现 $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ 的电子结构和 Si_6H_6 类似, 都是间隙带隙半导体. 苯基修饰对其电子结构的影响很小, 但是, 由于其在空间中有较强的电荷分布, 使得其他化学集团容易受到其排斥, 从而有效地保护了纳米片的物理化学性质. 因此, 利用苯基修饰的方法可能是提高纳米片材料物理化学性质的一个可行的方法.

-
- [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 2006 *Nature* **438** 197
- [3] Morishita T, Russo S P, Sook I K, Spencer M J S, Nishio K, Mikami M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045419
- [4] Nakano H, Mitsuoka T, Harada M, Horibuchi K, Nozaki H, Takahashi N, Nonaka T, Seno Y, Nakamura H 2006 *Angew. Chem.* **45** 6303
- [5] Yusuke S, Hirota O, Takuya M, Takeshi M, Koji N, Toshiaki O, Hideyuki N 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 5946
- [6] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [7] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [8] Wu H P, Chen D G, Huang D C, Deng K M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037101 (in Chinese) [吴海平, 陈栋国, 黄德财, 邓开明 2012 物理学报 **61** 037101]
- [9] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [10] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [11] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [12] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [13] Dahn J R, Way B M, Fuller E 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17872

Density functional study on the stability and electronic structure of single layer $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2^*$

Song Jian Li Feng Deng Kai-Ming[†] Xiao Chuan-Yun Kan Er-Jun
Lu Rui-Feng Wu Hai-Ping

(Department of Applied Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 6 April 2012; revised manuscript received 15 July 2012)

Abstract

The stability and electronic structure of $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ are investigated by a comparative study of pure silicon nanosheet Si_6 , hydrogen-passivated silicon nanosheet Si_6H_6 and phenyl-passivated silicon nanosheet $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ using density functional calculations. The mechanism on the stability of $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$ is elucidated. In addition, by examining the electronic structures of Si_6H_6 and $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, we find they both behave like an indirect gap semiconductor with a quite large gap.

Keywords: single layer $\text{Si}_6\text{H}_4\text{Ph}_2$, stability, electronic structure, density functional calculations

PACS: 68.03.Hj, 68.65.-k, 73.90.+f, 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974096, 11004107), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20103219110032, 20113219110032).

[†] E-mail: kmdeng@mail.njust.edu.cn