

应力对硅烯上锂吸附的影响*

李细莲¹⁾ 刘刚¹⁾ 杜桃园¹⁾ 赵晶²⁾ 吴木生¹⁾ 欧阳楚英¹⁾ 徐波^{1)3)†}

1)(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

2)(江西师范大学软件学院, 南昌 330022)

3)(中国科学技术大学物理系, 合肥 260026)

(2014年4月4日收到; 2014年6月29日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法研究了双轴应力作用下锂原子吸附硅烯的结构及其稳定性. 计算结果表明, 在拉应力和一定的压应力作用下, 锂吸附的硅烯体系基本保持原有的结构. 而当更大的压应力作用时, 硅烯产生了向锂原子方向凸起的结构变化, 所得到的体系的总能有明显地下降. 本文通过对各种应力下的硅烯声子谱的计算, 分析了在压应力作用下锂吸附的硅烯结构不稳定的原因.

关键词: 硅烯, 应力, 第一性原理, 声子谱

PACS: 71.15.Mb, 63.22.-m, 61.46.-w

DOI: 10.7498/aps.63.217101

1 引言

近来, 超薄二维体系在纳米材料的可控合成和表征领域中已经成为了备受关注的研究热点. 在现有的二维材料体系中, 石墨烯是目前研究最为广泛的^[1]. 自2004年被首次发现以来, 蜂窝状排列的碳原子晶体石墨烯以其特殊的物理性质, 例如无质量狄拉克费米子^[2], 弹道电子输运^[3], 反量子霍尔效应^[4]等, 在基础物理学和微电子领域有着广泛的应用和研究. 其研究焦点之一是石墨烯纳米带的电子结构^[5,6].

硅烯, 一种与石墨烯相似的单原子层硅薄膜, 近来也引起了人们越来越多的研究. 与石墨烯相比, 硅烯材料能够很快地移植到将来的硅基电子工业中而无需用碳元素替换硅元素. 目前, 实验上已经有研究人员在 Ag 和 Ir 的衬底上成功制备出了硅烯和硅烯的纳米带^[7,8]. 硅烯与石墨烯的相似性不仅体现在结构上, 更为重要的是体现在电子结构上. Cahangirov 等^[9,10]对完美硅烯的理论计算表

明 π 带和 π^* 带线性穿过费米能级, 显示出了半金属或零带隙半导体的特征. 文献^[11]证实了硅烯中的狄拉克费米子的存在, 同时发现二维的硅烯是拓扑绝缘体, 且具有远大于石墨烯的能隙, 约为 1.55 meV, 因而预测在实验上可以观测到量子自旋霍尔效应. 随后, 人们还利用电场和磁场对硅烯材料的本征物理特性进行调控^[12-14]. 另一方面硅烯上原子吸附问题也是人们非常关注的. Sahin 等^[15]运用第一性原理方法研究了硅烯上吸附碱金属 (Li, Na, K)、碱土金属 (Be, Mg, Ca) 和 3d 过渡金属原子, 结果表明所有金属原子的电子都转移到硅烯上, 并且原子吸附后的体系所表现出的金属性、半金属性或者半导体性取决于被吸附原子的类型和原子半径. Sivek 等^[16]还研究了硅烯上吸附 B, N, Al 和 P 四种非金属原子, 分析了该体系的电子结构, 磁性以及振动性质.

作为锂离子电池的负极材料, 体硅材料可以达到的理论容量为 4200 mA·h/g, 比石墨电极容量高出了约 10 倍^[17]. 此外, 硅是地球上含量第二的元素, 具有资源丰富且对环境无污染, 因此硅将作为

* 国家自然科学基金 (批准号: 11234013, 11264014), 教育部留学回国人员启动基金和江西师范大学青年英才培育资助计划资助的课题

† 通讯作者. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn

下一代的锂离子电池的负极材料. 但由于体硅材料在充放电过程中产生巨大的体积变化, 因此将导致电极的容量和循环性能急剧下降^[18]. 为此, 人们提出了采用纳米尺度的硅材料来解决这一问题^[19]. 硅烯作为二维的硅材料, 近年来在锂离子电池负极方面的应用得到了广泛的关注. 我们在以前的工作中重点研究了硅烯上锂原子的吸附和迁移^[20], 结果表明锂在硅烯上的吸附是热力学稳定的, 不会产生团聚现象, 且吸附能大于锂原子在石墨烯上的吸附能, 但锂的迁移势垒比在石墨烯上的低, 从而比石墨烯作为锂电池的负极材料更有优势. 不仅如此, Tritsarlis 等^[21]还发现锂在硅烯上的迁移势垒比体硅和硅纳米线材料中的也要低, 因此相对于体硅材料, 硅烯将更利于锂的迁移. 然而, 前面所涉及的理论工作实际上都是关于完美硅烯材料的吸附性能, 并没有考虑外界条件的影响. 我们小组^[22]和另一小组^[23]几乎在同一时候报道了应力对硅烯的电子结构的影响, 结果都发现了硅烯在受到拉应力作用时可以发生半金属到金属的转变. 由此可见, 应力对硅烯性质是有影响的. 如果材料受到一定的应力, 那么他们的吸附结果是不是也会发生变化? 回答这样的问题对材料的实际应用是有意义. 基于这样的考虑, 本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法研究了应力作用下的

锂原子吸附的硅烯. 我们发现拉应力作用能使吸附结构稳定, 而当存在较大压应力时, 吸附结构发生很大的扭曲. 我们从声子谱上分析了硅烯在受到外界应力时的结构稳定性, 从而解释了压应力作用时吸附结构扭曲的原因.

2 理论模型和计算方法

2.1 理论模型

硅烯是与石墨烯类似的由硅原子组成的六角型蜂巢晶格的平面薄膜. 硅烯属于六方晶系, 其布拉维单胞中含有 2 个硅原子, 如图 1(a) 所示, 且两个硅原子不在同一平面内, 由此形成了皱褶结构, 如图 1(b) 所示. 对于硅烯单胞结构, 优化的晶格常数为 $a = 3.87 \text{ \AA}$, 最近邻的 Si—Si 键长为 2.28 \AA , 两个硅原子层之间的垂直距离 (即皱褶高度) $d = 0.45 \text{ \AA}$, 这些结果与前人报道一致^[24]. 为了尽可能减少吸附的锂原子之间的相互作用, 我们选取单层 $4 \times 4 \times 1$ 的硅烯超原胞为锂原子吸附的研究对象, 此超原胞包含 32 个硅原子. 为了防止所研究的单层模型因周期性计算方法而人为引入的相互作用, 我们在垂直于硅烯平面的方向上加上 11.80 \AA 的真空层.

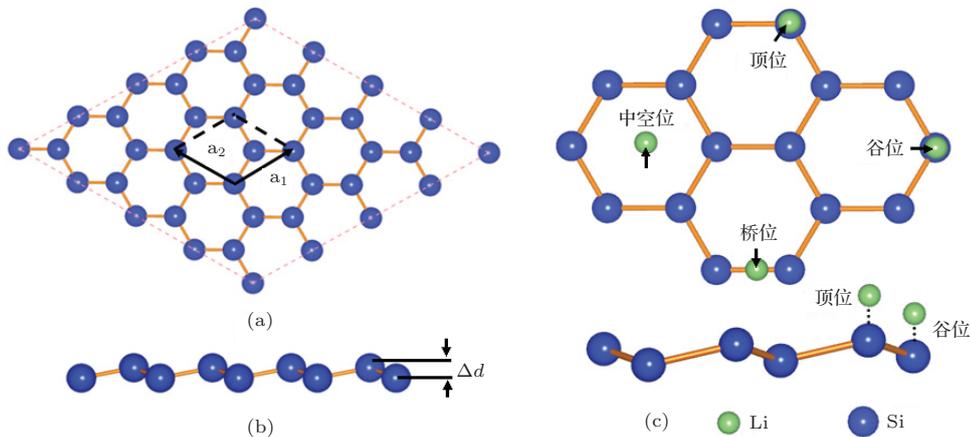


图1 (网刊彩色) 完美硅烯晶体结构 (a) 俯视图; (b) 侧视图; (c) 硅烯上不同的锂原子吸附位

2.2 计算方法

本文工作使用基于密度泛函理论的第一性原理 VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) 软件完成计算^[25,26]. 选择广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Wang (PW91) 泛函^[27] 描述电子间交换

关联能, 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加投影波方法 (projector-augmented wave method, PAW)^[28] 赝势来描述. 计算过程中采用的平面截断能 E_{cut} 为 550 eV . 几何优化对 Brillouin 区的积分计算采用的 k 点网格为 $5 \times 5 \times 1$ Monkhorst-Pack 方案^[29]. 在结构优化过程中, 晶胞内所有原子进

行完全弛豫, 弛豫过程中自治场迭代的能量收敛精度为 1×10^{-5} eV, 原子间相互作用力收敛标准为 0.01 eV/Å. 另外, 本文采用 VASP 中的密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 计算力常数 (Hessian 矩阵), 再通过对角化动力学矩阵获得声子色散曲线.

锂原子的吸附能 E_{ad} 定义为

$$E_{ad} = (E_{Silicene} + nE_{Li} - E_{Silicene+nLi})/n, \quad (1)$$

其中, $E_{Silicene}$ 为无锂吸附的纯硅烯的能量, E_{Li} 为单个锂原子的能量, $E_{Silicene+nLi}$ 为锂原子吸附后体系的能量, n 为吸附的锂原子的个数. 由于本工作研究的是单个锂原子的吸附, 所以本文中 n 取 1.

根据这一定义, 吸附能为正则说明锂吸附后体系是释放能量的, 反之则为吸收能量.

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化与分析

对于单个锂原子在硅烯上的吸附, 我们首先要找到其稳定的吸附位. 我们选取了四种不同的吸附位, 如图 1(c) 所示, 它们分别为顶位 (Top), 桥位 (Bridge), 环中心位 (Hollow) 和谷位 (Valley). 优化后结构的总能计算表明锂原子吸附在环中心位的能量最低, 这与其他人的结果一致 [24]. 因此, 我们在后面的计算中都选择环中心位作为锂的吸附位.

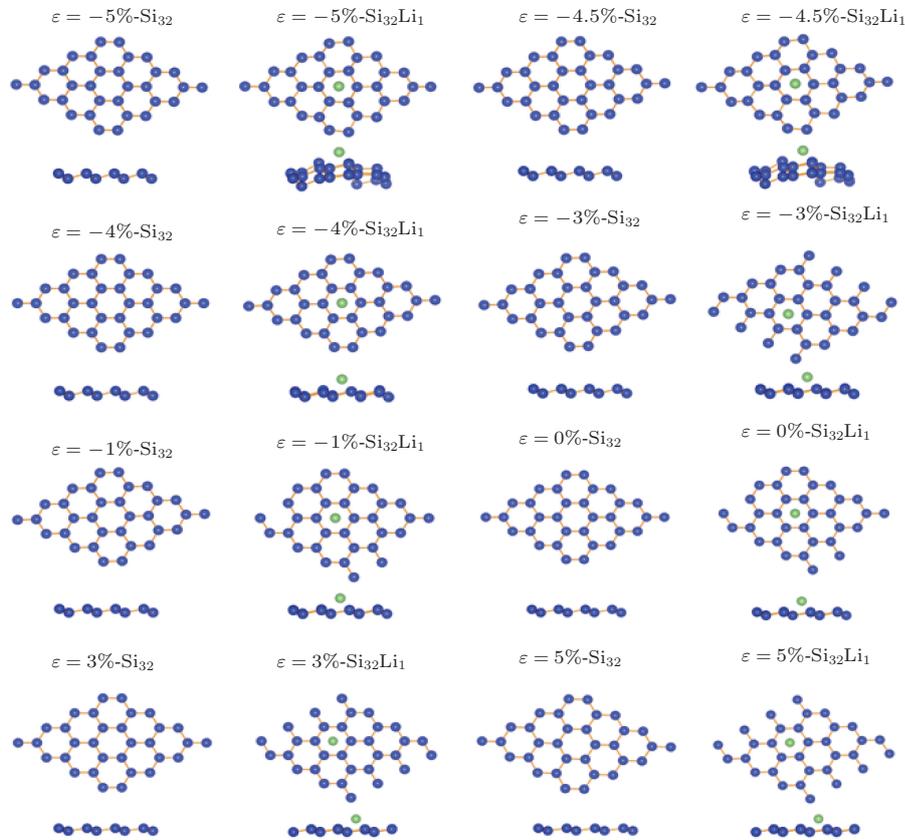


图 2 (网刊彩色) 不同应力下的硅烯与单个锂原子吸附的硅烯的结构示意图

随后, 我们对完美的硅烯以及锂吸附后的硅烯体系均匀施加双轴应力, 由此导致的晶格应变 (ϵ) 定义为晶格常数的变化量 (Δa) 与晶格常数 (a) 之比 (即 $\epsilon = \Delta a/a$). 当 ϵ 为负值表示施加压应力, 反之为拉应力. 在计算中, 我们所考虑的应变范围为 $-5\% \leq \epsilon \leq 5\%$. 图 2 所画出的是纯硅烯和单个锂原子吸附的硅烯在不同应力下的原子结构示意图. 相应的结构参数列于表 1 中, 其中键长 l 为

平均键长, 高度 d 为垂直于硅烯平面方向上的原子坐标的最大差值. 对于未吸附锂原子的硅烯单层, 在拉应力和压应力的情况下都表现出平整的原子结构, 未发现明显的结构扭曲, 最近邻的 Si—Si 键长从 $\epsilon = 5\%$ 时的 2.37 Å 减小到 $\epsilon = -5\%$ 时的 2.22 Å, 同时褶皱高度从 0.33 Å 增加到 0.65 Å. 而对于锂原子吸附的硅烯结构, 在拉应力的作用下, 吸附结构没有明显的变化, 只是 Si—Si 键长增长, 且键

长分布较为均匀. 然而, 在存在压应力作用时, 我们却发现结果有所不同. 当压应力较小, 导致应变 $\varepsilon \geq -4\%$ 时, 优化的原子结构依然没有出现明显的结构扭曲. 当 $\varepsilon = -4.5\%$ 时, 硅烯衬底发生了非常大的变化. 优化后的结构从俯视图上看似乎变化不大, 然而侧视图上表明结构出现明显的扭曲, 整个衬底向着锂原子的方向凸起, 如图 2 所

表 1 不同应力作用下硅烯与锂原子吸附的硅烯体系的结构参数, 其中 ε 为晶格应变, l 是平均键长, d 是垂直于硅烯平面方向上的原子坐标的最大差值

$\varepsilon/\%$	-5	-4.5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
$l(\text{Si}_{32})/\text{\AA}$	2.22	2.22	2.23	2.24	2.25	2.26	2.28	2.29	2.31	2.33	2.35	2.37
$l(\text{Si}_{32}\text{Li}_1)/\text{\AA}$	2.29	2.29	2.23	2.25	2.26	2.27	2.28	2.30	2.32	2.33	2.35	2.37
$d(\text{Si}_{32})/\text{\AA}$	0.65	0.63	0.61	0.57	0.53	0.49	0.45	0.41	0.38	0.35	0.34	0.33
$d(\text{Si}_{32}\text{Li}_1)/\text{\AA}$	1.23	1.22	0.83	0.72	0.66	0.61	0.55	0.52	0.50	0.48	0.47	0.43

3.2 总能与吸附能分析

下面我们从能量的角度分析应力对锂吸附的硅烯体系的影响. 图 3(a) 所示的是纯硅烯和单个锂原子吸附的硅烯的总能曲线. 从图中可以看出, 对于纯硅烯, 无论压应力还是拉应力都使得体系的总能

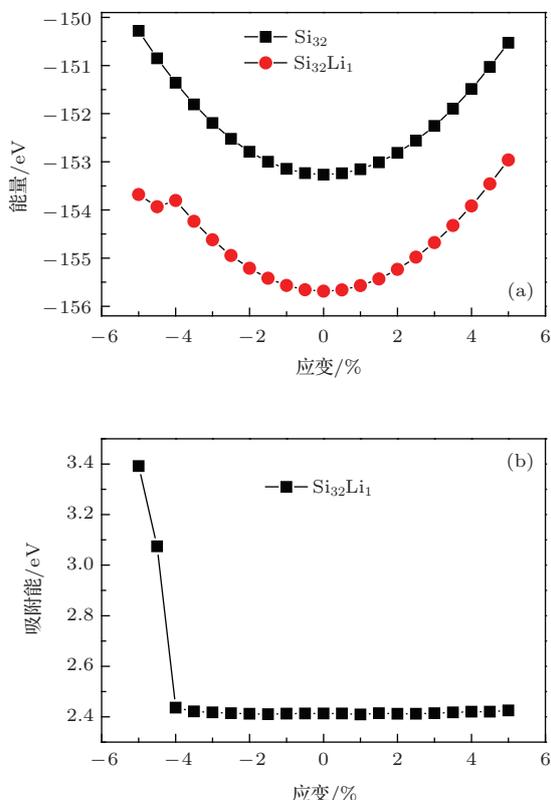


图 3 (a) 纯硅烯与单个锂原子吸附硅烯的总能随应变的变化曲线; (b) 硅烯上锂原子吸附能随应变的变化曲线

示, 同时键长和高度变化也相当大, 具体数值参见表 1. 这样的结果表明锂原子吸附的硅烯衬底在应变 $\varepsilon = -4.5\%$ 时是极其不稳定的, 在零温下结构就已经发生了剧变. 当继续加大压应力使得 $\varepsilon = -5\%$ 时, 衬底的结构凸起依然存在, 说明硅烯在这种情况下也是不稳定的.

增加, 且总能曲线近似于抛物线. 而当存在单个锂原子吸附的时候, 总能曲线却有所不同. 拉应力的作用同样使体系的总能单调增加, 压应力的作用在 $\varepsilon \geq -4\%$ 时也表现出使总能单调增加, 然而当 $\varepsilon = -4.5\%$ 时, 总能出现了明显地下降, 表明体系更加稳定. 结合前面的原子结构分析, 我们发现如果有单个锂原子吸附, 硅烯衬底在受到较大压应力时倾向于发生结构扭曲, 表现为结构的凸起. 相似地, 当 $\varepsilon = -5\%$ 时, 体系的能量略高于 $\varepsilon = -4.5\%$ 时的情况, 但同样偏离了最初的抛物线结构. 因此, 压应力的作用使得硅烯有发生相变的可能, 当外来的锂原子作为微扰吸附在硅烯上, 则促使了硅烯结构相变的发生. 换句话说, 压应力对锂原子在硅烯上吸附的影响是比较大的.

借助于总能曲线, 我们可以计算出单个锂原子在硅烯衬底上的吸附能, 如图 3(b) 所示. 当应变 $\varepsilon \geq -4\%$ 时, 对应于拉应变和 4% 以下的压应变, 锂原子的吸附能在 2.4 eV 附近振荡, 但当 $\varepsilon = -4.5\%$ 和 $\varepsilon = -5\%$ 时, 锂原子的吸附能骤增, 分别为 3.075 eV 和 3.392 eV, 如此大的吸附能是由于锂原子吸附引起的总能下降所导致的.

3.3 声子谱分析

为了进一步验证压应力导致结构变化, 我们计算了纯硅烯在各种应变下的晶格振动谱, 即声子谱, 如图 4 所示. 我们知道, 声子谱中如果出现了虚频, 则说明该结构并非稳定结构, 存在发生相变的可能. 计算中我们采用的是包含 2 个原子的硅烯单

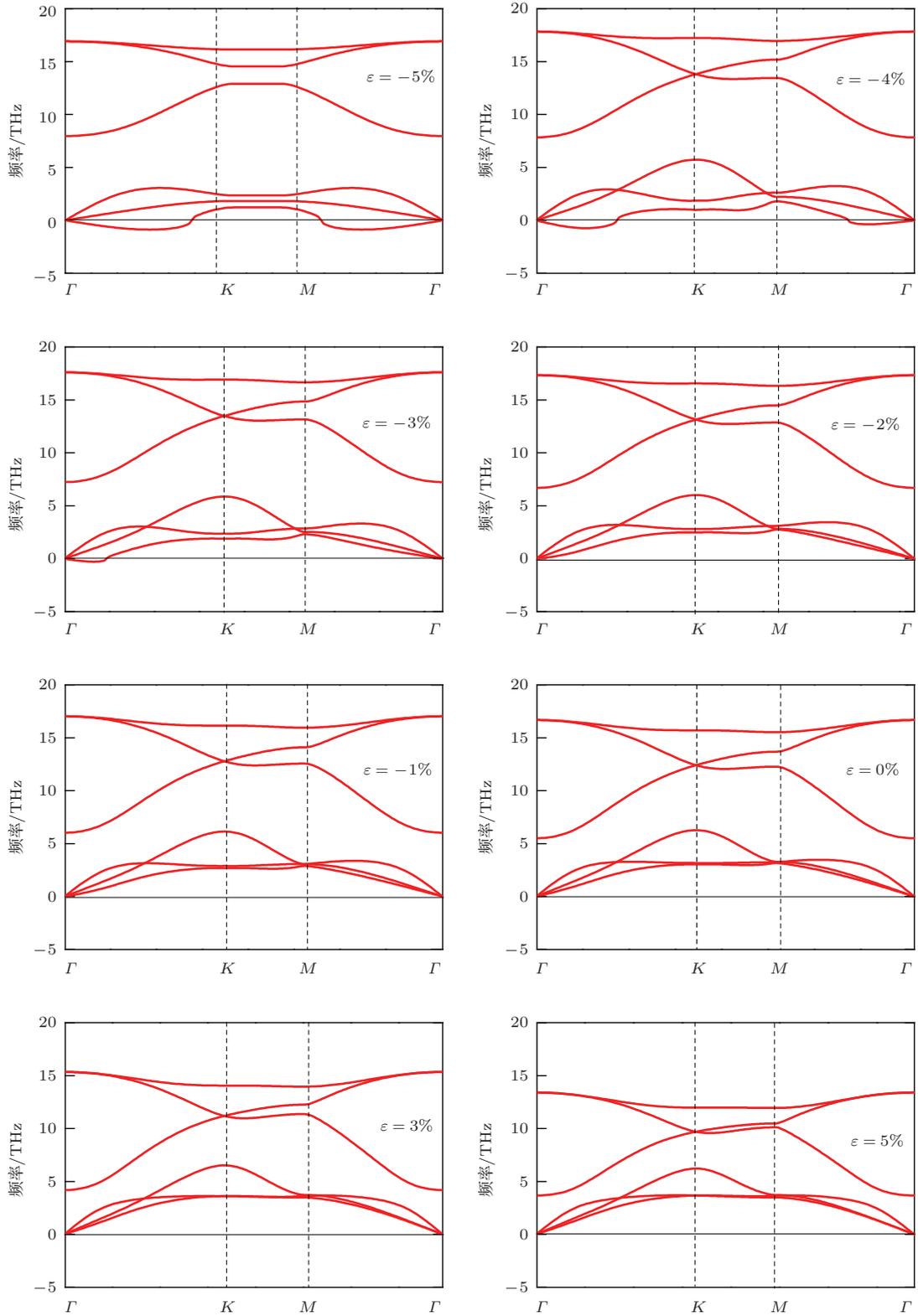


图4 不同应力下硅烯的声子谱

胞结构, 因此得到的声子谱中共有6支, 其中3支低频的声学支和3支高频的光学支. 从图4中我们可以看出, 当无应力($\epsilon = 0\%$), 拉应力($\epsilon = 3\%$ 和 $\epsilon = 5\%$)和较小压应力($\epsilon = -1\%$ 和 $\epsilon = -2\%$)作

用时, 声子谱没有出现虚频, 由此可以说明这些结构的稳定性. 当施加较大压应力($\epsilon = -3\%$, -4% 和 -5%)时, 声子谱中明显出现了虚频, 而且随着应变的增加, 虚频的数值也在增大. 因此, 压应力的

作用确实使得硅烯的结构变得不稳定, 存在发生相变的可能, 与我们前面的分析是一致的.

4 结 论

我们采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了硅烯以及单个锂原子吸附的硅烯在均匀双轴应力作用下的结构和能量变化. 当存在拉应力时, 晶体结构未发生扭曲, 所对应的体系总能随应力增加而单调增加; 对于压应变 $\varepsilon \geq -4\%$ 时, 结果与拉应变情况类似, 但对于 $\varepsilon = -4.5\%$ 和 $\varepsilon = -5\%$ 两种压应变, 锂原子吸附的硅烯结构发生了明显的扭曲, 且体系能量也相应的下降, 表明扭曲后的结构更加稳定. 声子谱计算结果表明压应力作用在硅烯上将有可能产生虚频, 从而降低了硅烯结构的稳定性. 因此, 当外来的锂原子吸附在压应力作用下的硅烯上, 将有可能诱导硅烯结构发生相变, 使整个体系朝着能量更低的结构转变. 总之, 在拉应力作用下的硅烯上吸附锂原子结构是稳定的, 而在压应力作用下的硅烯上吸附锂原子则可能出现结构扭曲, 这将很大程度上影响锂的吸附和迁移.

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** 197
- [3] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [4] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [5] Ouyang F P, Xu H, Lin F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4132 (in Chinese) [欧阳方平, 徐慧, 林峰 2009 物理学报 **58** 4132]
- [6] Hu H X, Zhang Z H, Liu X H, Qiu M, Ding K H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7156 (in Chinese) [胡海鑫, 张振华, 刘新海, 邱明, 丁开和 2009 物理学报 **58** 7156]
- [7] 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
- [8] Meng L, Wang Y L, Zhang L Z, Du S X, Wu R T, Li L F, Zhang Y, Li G, Zhou H T, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
- [9] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [10] Sahin H, Cahangirov S, Topsakal M, Bekaroglu E, Akturk E, Senger R T, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 155453
- [11] Chen L, Liu C C, Feng B, He X, Cheng P, Ding Z, Meng S, Yu G Y, Wu K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
- [12] Cheng G, Liu P F, Li Z T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 046201
- [13] Wang S K, Tian H Y, Yang Y H, Wang J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 017203
- [14] Rowlands D A, Zhang Y Z 2014 *Chin. Phys. B* **23** 037101
- [15] Sahin H, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085423
- [16] Sivek J, Sahin H, Partoens B, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085444
- [17] Zhao K, Tritsarlis G A, Pharr M, Wang W L, Okeke O, Suo Z, Vlassak J J, Kaxiras E 2012 *Nano Lett.* **12** 4397
- [18] Wu H, Chan G, Choi J W, Ryu L, Yao Y, McDowell M T, Lee S W, Jackson A, Yang Y, Hu L, Cui Y 2012 *Nanotechnol.* **7** 310
- [19] Szczech J R, Jin S 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 56
- [20] Huang J, Chen H J, Wu M S, Liu G, Ouyang C Y, Xu B 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 017103
- [21] Tritsarlis G A, Kaxiras E, Meng S, Wang E G 2013 *Nano Lett.* **13** 2258
- [22] Liu G, Wu M S, Ouyang C Y, Xu B 2012 *Europhys. Lett.* **99** 17010
- [23] Qin R, Wang C H, Zhu W J, Zhang Y L 2012 *AIP Adv.* **2** 022159
- [24] 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
- [25] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Perdew J P, Chevary A J, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

Effect of strain on Li adsorption on silicene*

Li Xi-Lian¹⁾ Liu Gang¹⁾ Du Tao-Yuan¹⁾ Zhao Jing²⁾ Wu Mu-Sheng¹⁾
Ouyang Chu-Ying¹⁾ Xu Bo^{1)3)†}

1) (*College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

2) (*School of software, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China*)

3) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 4 April 2014; revised manuscript received 29 June 2014)

Abstract

Structure and stability of the Li-adsorbed silicene under a biaxial strain are studied by using the first-principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory. Results show that Li-adsorbed silicenes keep their original configurations basically when the tensile and certain compressive strains are applied, while the silicene plane bulges towards the Li atom when a larger compressive strain is applied, and the total energy of the corresponding system becomes distinctly lower. We also calculate the phonon spectra of the silicene under various strains, and analyze the reason why the Li-adsorbed silicene is unstable under the compressive strain.

Keywords: silicene, strain, first-principles, phonon spectrum

PACS: 71.15.Mb, 63.22.-m, 61.46.-w

DOI: [10.7498/aps.63.217101](https://doi.org/10.7498/aps.63.217101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11234013, 11264014), the Oversea Returned Project from the Ministry of Education and Cultivating Youths of Outstanding Ability in Jiangxi Normal University.

† Corresponding author. E-mail: bxu4@mail.ustc.edu.cn