

## 物理所硅烯的氢化研究取得新进展

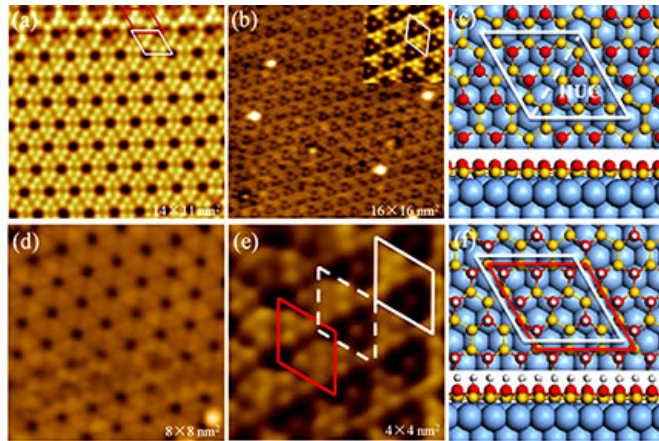


图1. 硅烯 $3 \times 3$ 相及其氢化结果。(a) 硅烯 $3 \times 3$ 相的STM形貌图，其中白色和红色菱形分别标记出稳定相和亚稳相的单元。(b) 硅烯 $3 \times 3$ 相氢化后的STM形貌图，左上角为高分辨STM图。(c) 硅烯 $3 \times 3$ 相的结构模型图（俯视图及侧视图）。(d) 氢化硅烯 $3 \times 3$ 相脱氢后恢复为最初的 $3 \times 3$ 结构。(e) 硅烯 $3 \times 3$ 相氢化结构（白色菱形标记）与未氢化结构（红色菱形标记）共存的区域。两个单元存在一定的位移。(f) 硅烯 $3 \times 3$ 相氢化结构模型图（俯视图和侧视图）。白色菱形为氢化前 $3 \times 3$ 单元，红色菱形为氢化后的单元。

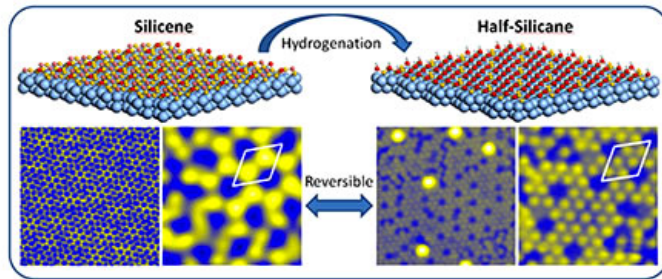


图2. 硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相及其氢化结果。上面两个三维模型图分别对应硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相氢化前及氢化后的结构，氢化后得到了半硅烷（half-silicene）。左下角为硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相的STM图，右下角为氢化后的STM图。

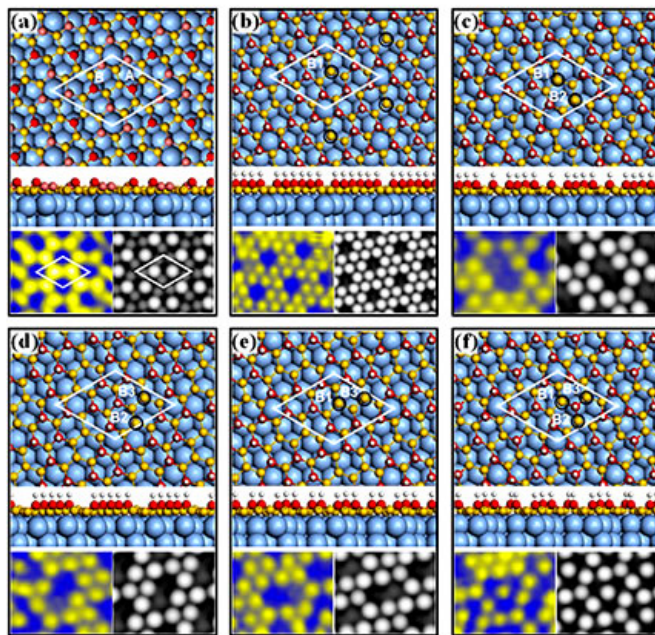


图3. 硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相氢化后各种特征黑洞结构对应的氢原子吸附构型的模型图（俯视图和侧视图）、实验STM图及模拟STM图。干净的硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相(a)、硅烯 $(2/3 \times 2/3)R30^\circ$ 相氢化后得到的Mono-hole结构(b)、三种方向的double-hole结构(c)-(e)、triple-hole结构(f)。它们分别对应B1、B2、B3三个Si原子中的一个、两个及三个硅原子未被氢化。

最近几年，在硅基研究领域兴起了一种类石墨烯的新型二维材料——硅烯（silicene）。硅烯也是狄拉克费米子体系，其低能准粒子具有线性能带结构，而且它还是一种二维拓扑绝缘体。在硅烯中，由于Si-Si原子之间较大的成键间距削弱了电子交叠，它以 $sp^2$ - $sp^3$ 混合杂化的方式形成具有弱翘曲（low-buckled）的单原子层蜂窝结构，与石墨烯上C-C原子间 $sp^2$ 杂化所形成的平面型蜂窝结构有所不同。硅烯的这种弱翘曲结构产生许多异于石墨烯的优良电子性质，比如具有较大的自旋-轨道耦合能隙、对电场有更强的响应以及更容易与外来的原子、分子发生相互作用等。2012年以来，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）表面物理国家重点实验室研究员吴克辉和副研究员陈岚（SF09），对硅烯展开了系统研究，不但在实验上领先制备出硅烯【Nano Lett. 12, 3507(2012)；PRL 110, 085504(2013)】，还揭示硅烯具有狄拉克型的电子态【PRL 109, 056804(2012)；ACS Nano 7, 9049(2013)】等一系列特性，在国际上硅烯研究领域产生了显著的影响。

氢化是调控二维材料结构及电子性质的一种有效手段。众所周知，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。那么，很自然可以设想硅烯氢化后是否也可以得到平面硅烷（Silicane）？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。但是，对于在Ag(111)衬底上制备出的单层硅烯，实验上还没有氢化方面的报道。

最近，吴克辉、陈岚（SF09）与表面室SF10组的研究员孟胜和副研究员李晖合作，利用低温扫描隧道显微镜/扫描隧道显微谱（STM/STS）和密度泛函理论计算（DFT）对Ag(111)衬底上单层硅烯氢化过程进行研究，首次对氢原子在硅烯上的吸附过程、吸附结构进行了全面深入研究，理清了氢原子的吸附机理，并得到了理论上的半硅烷。氢化结果还澄清了有关 $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相的结构问题，证明它是一种单层硅烯。

在Ag(111)衬底上生长的硅烯中， $3 \times 3$ （相对Si- $1 \times 1$ 晶格）结构的硅烯，其结构最简单，研究得最清楚，是目前公认的单层硅烯薄膜。这种 $3 \times 3$ 相包含一种稳定相（ $1 \times 3 \times 3$ ）结构和一种亚稳相（ $2 \times 3 \times 3$ ）结构，两者之间能量差别较小，可以在同一个表面上共存。实验上，对 $3 \times 3$ 相进行饱和氢化后可以得到一种同样具有 $3 \times 3$ 周期的有序结构，被称为 $1 \times 3 \times 3$ 结构，这与石墨烯氢化后得到的无序团簇结构形成鲜明对比。结合STM及DFT计算发现，氢原子的吸附作用会改变硅原子的翘曲构型，导致硅烯氢化后由 $2 \times 3 \times 3$ 相到 $1 \times 3 \times 3$ 相的结构转变。氢原子在硅烯上的吸附机理可以定性地通过“子晶格吸附”图像进行解释，即氢原子倾向于吸附在硅烯的同一套子晶格上。此外，硅烯上吸附的氢原子具有较低的脱附温度（约450K），说明氢化是一个可逆的过程。这些结果表明硅烯有可能成为一种储氢材料。该工作首次得到了硅烯有序的氢化结构，理清了氢原子在单层硅烯上的吸附机理，为将来硅烯的电子态调控提供了实验基础。相关结果已发表在Phys. Rev. Lett. 114, 126101 (2015)。

在Ag(111)衬底上生长的多种单层硅烯相中，只有 $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相（相对于Ag- $1 \times 1$ 晶格）能够均匀铺满整个Ag(111)表面。但是，相比于简单有序的 $3 \times 3$ 相， $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相的结构较为复杂，STM图上表现出无序且有缺陷，因此有人怀疑它是硅烯碎片，也有人怀疑它是Si-Ag合金。研究人员在氢化的实验中发现， $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相完全氢化后可以清楚地看到其内隐藏的硅烯- $1 \times 1$ 晶格，说明 $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相实际是一种完整的单层硅烯。此外， $(2 \times 3 \times 2 \times 3)R30^\circ$ 相氢化后的结构相比于 $3 \times 3$ 相，更加接近完整的 $1 \times 1$ 晶格，因此可以看成一种全新的二维材料——半硅烷（half-silicane），为后续硅烯的电子性质研究打下了基础。相关结果发表于近期的ACS Nano (DOI:10.1021/acsnano.5b04722)。

参与上述工作的研究生主要有邱静岚、徐阳（SF09组）和付会霞（SF10组）。该工作得到了国家自然科学基金委（课题号：11334011、11322431、11174344、91121003）、中国科学院（课题号：XDB07020100）、科技部（课题号：2012CB921703、2013CBA01601、2013CB921702）的经费支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/85801.html>