

硅烯和锗烯的生长及其机制研究

黄立^{1,2} 杜世萱^{1,2,†} 高鸿钧^{1,2}

(1 中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 北京 100190)

(2 中国科学院大学 物理科学学院 北京 100049)

2018-02-26收到

† email: sxdu@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180305

硅烯和锗烯分别是由硅原子和锗原子组成的具有类似石墨烯结构的二维材料。与组成石墨烯的 sp^2 杂化的碳原子不同,硅原子和锗原子在能量上更倾向于 sp^3 杂化,这是一种三维的共价键构型,所以在自然界中不存在类似石墨那样的层状结构的块体硅和锗,因此也不可能像剥离石墨烯那样从块体中得到硅烯和锗烯单层。这两种材料的生长需要使用单层可控的沉积技术,并选择合适的基底,从而使硅和锗倾向于二维平面生长而非形成三维岛状结构。硅烯和锗烯的可控制备近年来一直是研究热点。

人们早已利用第一性原理计算研究过IV主族元素(碳、硅、锗)能否形成单原子层结构^[1]。计算预言了相对于石墨烯的平面蜂窝状晶格,硅和锗可以形成一种稳定的非共面翘曲的low buckle蜂窝状结构,即两个子晶格上的原子在垂直于材料所在平面的方向上有位移,六圆环中有一半原子是向上翘起的。

目前,硅烯已在不同的基底如Ag(111)^[2-5]、ZrB₂(0001)^[6]和Ir(0001)^[7]等表面上成功制备。其中,对于硅烯的研究主要集中于Ag(111)基底上的生长。然而,在Ag(111)基底上制备出来的硅烯有多种畴,畴与畴之间的晶界无疑会影响器件的性质,这也是目前基于硅烯的场效应晶体管的电子迁移率远远低于理论预期值的原因之一^[8]。因此,研究硅烯的生长机制、探索合适的基底生长大面积、高质量的硅烯对于基础研究和应用探索都具有十分重要的意义。

我们利用分子束外延、扫描隧道显微镜(STM)和第一性原理计算,系统地研究了硅烯在

Ru(0001)基底上的生长及其机制^[9]。在Ru(0001)基底上,硅原子首先吸附在基底的HCP hollow位置,形成线性结构。由于受到具有三重对称性的基底调制,硅原子并不会形成无限长的链状结构,而是形成一种之前从未被发现过的硅鱼骨结构(图1)。其两个侧枝间的夹角为 60° ,相邻elbow位间垂直距离 L_1 约为 9 \AA ,鱼骨结构宽度 L_2 约为 30 \AA 。第一性原理计算表明,硅-硅原子间距为 $2.51\text{--}3.15 \text{ \AA}$,相邻硅原子间有很强的电子态交叠。正是这种相互作用的存在,使得硅原子在表

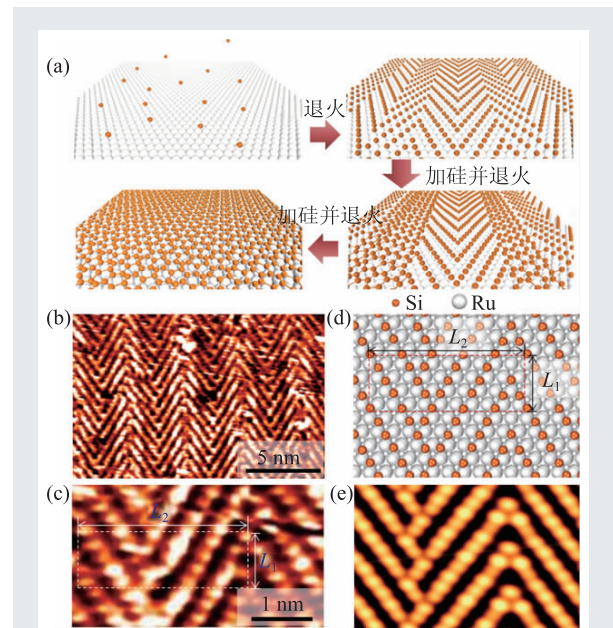


图1 硅烯的生长示意图和硅鱼骨结构 (a)硅纳米结构在Ru(0001)上生长的实验过程;(b)大面积STM图像(-0.10 V , 1.52 nA);(c)原子分辨STM图像(-0.13 V , 2.94 nA);(d)该结构优化后的原子结构模型(Si和Ru原子分别用橙色和银色表示),红色矩形为该结构的原胞;(e)根据图(d)中原子结构模型得到的STM模拟图^[9]

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CBA01600, 2016YFA0202300)、国家自然科学基金(批准号: 61390501, 51325204)、中国科学院资助项目

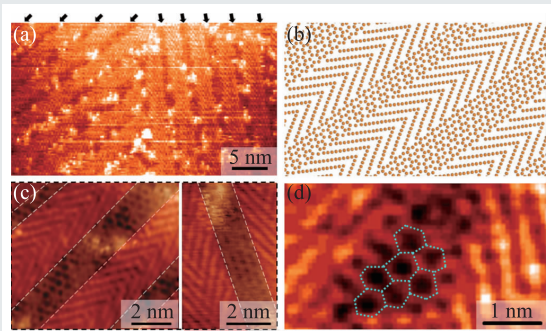


图2 硅鱼骨和类硅烯纳米带的二维超结构 (a)大面积STM图(-0.86 V, 0.22 nA)。图上方的短黑线用来标注超结构中的类硅烯纳米带; (b)硅鱼骨和类硅烯纳米带二维超结构的示意图; (c)高分辨STM图, 展示了硅鱼骨和类硅烯纳米带二维超结构的细节(-3.8 V, 0.38 nA); (d)STM图中蓝色点线标出了类硅烯纳米带中有变形的六元环^[9]

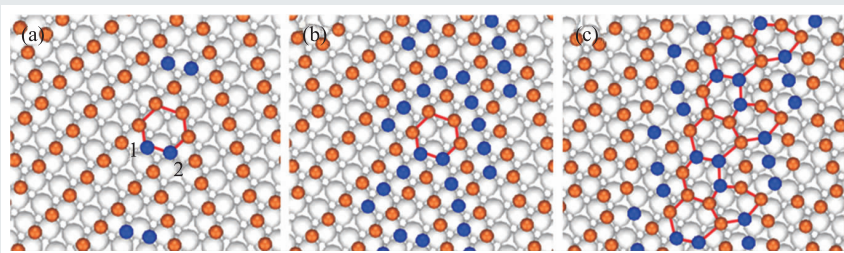


图3 硅鱼骨到类硅烯纳米带的演变示意图 (a)硅烯六元环成核生长过程示意图。橙色原子为鱼骨结构中的硅原子, 蓝色原子为硅增原子, 位置1和2为两个硅增原子占据后可形成六元环的HCP hollow位。形成的第一个六元环用红线标注; (b)添加9个硅原子后的分子动力学模拟初态; (c)经分子动力学模拟计算后形成有变形的六元环(用红线标注)^[9]

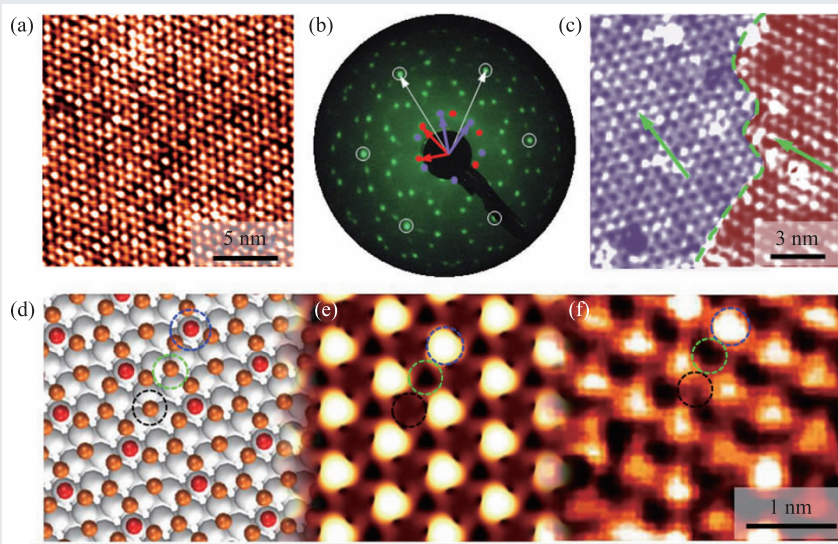


图4 Ru(0001)基底上硅烯的STM、LEED、结构以及STM模拟 (a)Ru(0001)上硅烯($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)超结构的STM图(-1.32 V, 0.11 nA); (b)Ru(0001)上硅烯的LEED图样。白圈标注的衍射点来自Ru(0001); 其他衍射点来自硅烯; (c)($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)超结构的两个畴的STM图像(-0.85 V, 0.11 nA); (d)优化后的硅烯原子结构模型的顶视图和(e)STM模拟图。最亮、次亮、最暗区域分别用蓝色、绿色和黑色圆圈标注; (f)高分辨STM图像^[9]

面上形成鱼骨结构而非随机分布的硅团簇。

随着硅原子沉积量的增加, 硅增原子会优先吸附于硅鱼骨结构的elbow位置, 在elbow位置形成硅的六元环。继续增加硅原子的沉积量, 这些六元环会作为成核点在硅鱼骨结构的elbow区域转变成小片的硅蜂窝状结构(类硅烯纳米带), 最初形成的鱼骨结构从而演变成鱼骨和类硅烯纳米带共存的二维超结构(图2)。类硅烯纳米带中存在应力, 其晶格不是完美的六角蜂窝晶格, 而是有一定形变。

为了阐明硅鱼骨结构如何生长为鱼骨和类硅烯纳米带共存的超晶格, 我们进行了第一性原理

模拟计算。计算表明, 图3中的位置1和位置2是硅增原子的稳定吸附位。在硅增原子占据位置1和位置2后, 表面上会形成第一个六元环, 这个六元环就是类硅烯结构的成核点。我们把9个硅原子加入到鱼骨结构elbow位, 通过分子动力学模拟计算, 在400 K的温度下弛豫5 ps后系统达到动力学平衡状态。此时可以在elbow位看到有一定形变的硅烯六元环条带, 与实验结果完全吻合。这一计算结果证实了类硅烯纳米带的确是从鱼骨结构elbow位成核生长的。

进一步增加硅原子的沉积量, 硅鱼骨结构消失, 整个基底被硅蜂窝状结构——硅烯——所覆盖(图4)。硅烯与基底形成的摩尔点周期为0.72 nm, 在Ru(0001)表面形成($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)的超结构(Ru(0001)晶格的 $\sqrt{7}$ 倍, 即 $\sqrt{7} \times 0.271 \text{ nm} = 0.72 \text{ nm}$)。低能电子衍射(LEED)数据同时

证实了这一超结构的存在。我们基于STM高分辨图像和LEED图样建立了硅烯在 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{Ru}$ (0001)表面的原子结构模型。优化后的结构如图4(d)所示。在这一结构中,硅烯具有low buckle的二维蜂窝状结构,最高的硅原子位于Ru(0001)的atop位置,与基底的距离为3.21 Å;其余的硅原子比最高的硅原子低约1.26 Å。根据这一优化的原子结构模型得到的STM模拟图像与实验的STM图符合得很好。

除硅烯外,我们首次在Cu(111)基底上成功制备出双层锗烯,并开展了结构特性研究^[10]。图5(a)为Cu(111)上双层锗烯的STM图。从图5(b)中Cu(111)的STM图原子分辨可以确定,锗烯岛边界的取向与基底的高对称方向Cu<1-10>平行。这说明在生长过程中,锗原子受基底Cu(111)晶格调制,按其高对称方向外延生长。双层锗烯上的STM高分辨图显示,锗烯与基底形成周期为4.38 Å的超结构,该超结构与基底Cu<1-10>方向夹角为30°(如图5中黄色与蓝色点划线所示)。考虑到与基底晶格的公度性,我们初步认为双层锗烯相对基底形成了 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 的超结构,并按照这一结构建立了原子模型。

图5(d)为第一性原理计算优化后的双层锗烯原子结构图。计算显示,相比于其他堆垛类型,AB堆垛的锗烯(有一半的上层锗原子在下层锗原子组成的六元环中心)具有最低的能量,因此双层锗烯应为AB堆垛。优化后双层锗烯的晶格常数为4.32 Å,与实验得到的晶格常数4.38 Å非常接近。内嵌的侧视图显示,上层锗烯的起伏为0.61 Å,是一种low buckle蜂窝状结构,两层锗烯的间距为2.70 Å。根据这一结构得到的STM模拟图(图5(e))与实验符合得很好。由此我们可以确定,Cu(111)上的双层锗烯为AB堆垛,因为与基底间存在应力,其晶格常数(4.38 Å)较自由状态的锗烯(3.97—4.02 Å)略大。锗烯晶格为low buckle蜂窝状结构,这种起伏导致STM原子分辨图中看到的是六角晶格而非蜂窝状晶格。

我们在样品上的单层锗烯岛和双层锗烯岛上

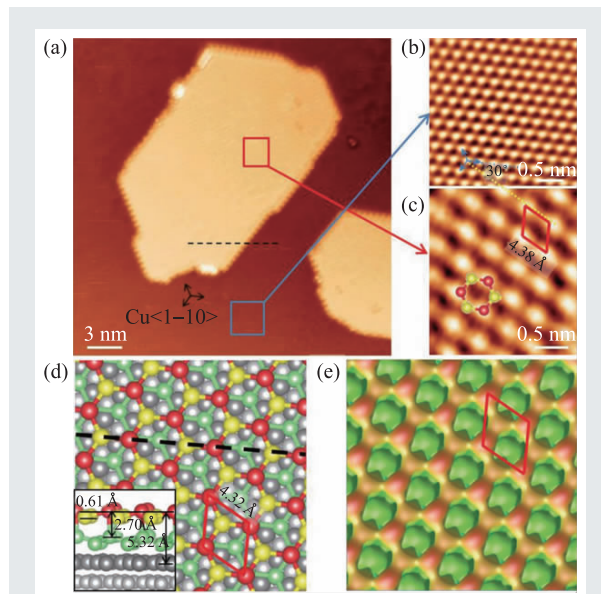


图5 Cu(111)上双层锗烯的STM、结构和STM模拟图 (a)双层锗烯的STM图(0.07 V, 0.07 nA),从图(b)中Cu(111)的STM图原子分辨可以确定,锗烯岛边界的取向与基底的高对称方向Cu<1-10>平行;(c)双层锗烯上的STM高分辨图(0.06 V, 0.07 nA)显示,锗烯与基底形成周期为4.38 Å的超结构,黄色与蓝色点划线之间的夹角为30°;(d) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 双层锗烯在Cu(111)上的优化后的结构顶视图。内嵌的侧视图显示,上层锗烯的起伏为0.61 Å,两层锗烯的间距为2.70 Å;(e)STM模拟图^[10]

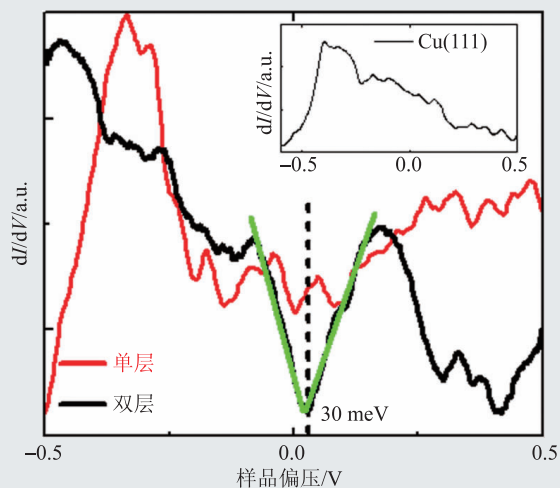


图6 Cu(111)上锗烯的扫描隧道谱,其中双层锗烯在费米能级附近呈现完美对称的“V”形 dI/dV 电子态^[10]

分别测量了 dI/dV 谱(图6,分别由红线和黑线表示),其反映的是表面上的局域电子态密度。由于底层锗烯有效屏蔽掉了来自基底的相互作用,双层锗烯在费米能级附近呈现完美对称的“V”形

$d//dV$ 电子态,表现出自由锗烯才有的二维狄拉克费米子的线性能带色散特征。

我们针对硅烯和锗烯这两种二维原子晶体材料进行了生长机制和结构特性研究。对于硅烯,表征了在Ru(0001)基底上不同的硅二维结构,观察并解释了硅烯在Ru(0001)表面的生长过程,发现了新的硅二维结构;对于锗烯,成功制备了Cu(111)上的双层锗烯岛,确定了其结构,并证明双层锗烯表现出自由锗烯才有的二维狄拉克费米子的线性能带色散特征。这些研究结果扩展了对以硅和锗为基础的二维原子晶体材料生长过程和机制的认识,对进一步优化材料生长和其实际应用具有重要意义。

致谢 感谢中国科学院大学物理学院张余洋

教授、美国范德堡大学S. Pantelides教授、湖南大学秦志辉教授等在理论和实验上的帮助和讨论。

参考文献

- [1] Takeda K *et al.* Physical Review B, 1994, 50: 14916
- [2] Lin C L *et al.* Applied Physics Express, 2012, 5: 045802
- [3] Jamgotchian H *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24: 172001
- [4] Feng B *et al.* Nano Letters, 2012, 12: 3507
- [5] Feng B *et al.* ACS Nano, 2013, 7: 9049
- [6] Fleurence A *et al.* Physical Review Letters, 2012, 108: 245501
- [7] Meng L *et al.* Nano Letters, 2013, 13: 685
- [8] Tao L *et al.* Nat. Nano, 2015, 10: 227
- [9] Huang L *et al.* Nano Letters, 2017, 17: 1161
- [10] Qin Z *et al.* Adv. Mater, 2017, 29: 1606046

读者和编者

订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕——<物理>四十年集萃》

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持,《物理》编辑

部特推出优惠订阅活动:向编辑部连续订阅2年《物理》杂志,将获赠《岁月留痕——<物理>四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的四篇文章,476页精美印刷,定价68元,值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

(1) 邮局汇款

收款人地址:北京市中关村南三街8号中科院物理所,100190

收款人姓名:《物理》编辑部

(2) 银行汇款

开户行:农行北京科南南路支行

户名:中国科学院物理研究所

帐号:112 501 010 400 056 99

(请注明《物理》编辑部)

咨询电话:010-82649266; 82649277

Email: physics@iphy.ac.cn

