科学通报 2015 年 第 60 卷 第 28-29 期：2719 ~ 2725
进 展 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

硅烯表面的氢吸附

李帅[①②], 邱静岚[①], 陈岚[①], 吴克辉[①*]

① 中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100190;
② 河南大学物理学系, 开封 475004
* 联系人, E-mail: khwu@iphy.ac.cn

2015-06-02 收稿, 2015-07-27 接受, 2015-09-01 网络版发表
国家自然科学基金(11334011)资助

摘要 硅烯是类似于石墨烯的单原子层硅薄膜. 作为硅的一种新型同素异形体, 其拥有奇特的狄拉克电子态, 可带来新奇的物理性质, 近年来引起人们的广泛关注. 由于硅烯中硅原子的化学键未饱和, 可以用来吸附外来原子, 从而实现对硅烯的化学修饰以及电子态的调控. 本文主要介绍了不同原子在硅烯上吸附的一些理论进展, 以及最近在实验上对Ag(111)上的单层硅烯进行氢化的重要研究结果.

关键词
硅烯
吸附
氢化
石墨烯
扫描隧道显微镜

随着硅(Si)基集成电路的微型化, 场效应管的性能越来越接近极限. 理论表明[1], 具有薄沟道区域的场效应管能够抑制短沟道效应, 使得较短的栅极长度成为可能, 而二维单原子层厚度的材料意味着最薄的沟道. 硅烯(silicene)是最近才被发现的、由硅原子构成的类似于石墨烯的二维蜂窝状材料[2]. 早在1994年, 就有理论研究了类石墨的硅结构[3]. 和石墨烯类似, 硅烯的π和π*能带在布里渊区的k和k'点费米能级处交叉, 且在交叉处附近, 电子能带表现为线性色散, 费米速度为10^6 m/s[4,5]. 硅烯特有的翘曲结构使其自旋轨道耦合(SOC)较强, 可以在狄拉克点处打开1个能隙, 其大小为1.55 meV, 因此在硅烯中有望实现可观测的量子自旋霍尔效应[5]. 独特的狄拉克电子态加上硅材料本身在微电子工业中的重要地位, 硅烯将可能成为未来新型硅场效应管材料[6]. 2012年, 国际上几个研究组同时报道了硅烯在实验合成上的突破[7~9], 使硅烯的物性研究和器件发展成为可能. 尽管目前已经有不少关于硅烯的结构及电子态等物性方面的研究[7~17], 甚至在2015年国际上首次报道成功制成了基于硅烯的场效应管[18], 但是要做成能实际应用的器件仍然面临很多困难, 主要包括硅烯在大气下容易氧化而失去其结构特征[19]、在金属衬底上制备的硅烯的电子性质容易受到衬底的干扰[20]等几个方面.

化学功能化是调控二维材料的结构及电子性质的一种有效方法. 例如, 石墨烯是零能隙材料, 不利于半导体器件的应用, 通过对石墨烯进行氢化, 能够在其能带中打开1个能隙[21~23]. 但是, 由于石墨烯的π键非常稳定, 打开π键形成化学吸附需要较高能量, 也难以形成有序结构. 实验上, 石墨烯上吸附的氢原子通常呈无序的团簇结构, 而且也不易脱附[24].与石墨烯相比, 硅烯表面的Si–Si键兼具sp^2和sp^3杂化的特性, 在较低能量下容易打开, 来完成氢的吸附和脱附, 因此氢化可以作为调控硅烯电子态的一个有效手段. 其次, 硅烯表面用氢保护后, 也大大增强了表面的化学稳定性和抗氧化能力. 作为例子, 单晶的硅表面用氢原子饱和后是可以在大气中稳定存在的. 最后, 氢化后的硅烯还可能出现铁磁性以及其他一些光电特性, 有望在此基础上设计基于硅烯的自旋或光电器件[25,26].

硅烯和石墨烯一样, 包含2个子晶格A和B. 不同的是石墨烯中的的A和B子晶格严格共面, 而硅烯中的2个子晶格在平面法线方向错开了一定的距离, 形

引用格式: 李帅, 邱静岚, 陈岚, 等. 硅烯表面的氢吸附. 科学通报, 2015, 60: 2719–2725
Li S, Qiu J L, Chen L, et al. Hydrogen adsorption on silicone (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2719–2725, doi: 10.1360/N972015-00609

成所谓的翘曲(buckled)结构[2]. 对于自支撑(free-standing)的硅烯, Si–Si键长为2.248 Å, 六角晶格常数为3.820 Å, 翘曲高度为0.44 Å[4]. 理论表明, 对于自由空间中的自支撑硅烯, 氢原子倾向于从硅烯平面的两侧分别吸附到2个子晶格的硅原子上[27]. 根据氢原子的排列不同, 可以形成船型(boat-like)和椅型(chair-like)2种结构(图1(b), (c))[28]. 其中, 前者的能带中有直接带隙, 价带顶和导带底都在Γ点, 后者能带中为间接带隙, 价带顶和导带底分别位于Γ点和K点. 两种结构中, 椅型结构更稳定, 因为其吸附氢后, 硅原子的翘曲结构没有发生变化, 原子沿着相反方向交替地吸附在硅烯两边, 分别对应硅烯的A和B子晶格, 仅仅是翘曲的程度增加了. 而船型结构的吸附方式需要将整个晶格的翘曲方式进行重新排列. 另一方面, 如果硅烯是外延生长在衬底表面上的, 那么显然只有1个方向可以吸附氢原子. Zhang等人[28]的理论计算认为一侧吸附最稳定的结构为zigzag排列, 而不是椅型和船型排列(图1(d)~(f)). 由于zigzag排列中未被氢吸附的硅原子之间能形成π键, 呈金属性; 而另外2种结构, 硅原子是成对的或者是被吸附了氢的硅原子隔开, 呈现半导体特性. 无论是双边吸附还是半边吸附结构, 硅烯在吸附氢之后, 由于硅原子的电子向氢原子转移, Si–H键中的离子键成分占主导, 部分为共价键. 未吸附氢原子的硅烯中Si–Si键长也比氢化后硅烯中的Si–Si键长要短, 这是由于在未吸附氢的硅烯中, 除了Si–Si之间能形成很强的σ键以外, 硅原子中未配对的p_z轨道电子之间也能形成π键, 使Si原子更加稳定. 另外, 在所有结构中, Si–H的键长基本一致, 这也说明了Si–H之间有序的特点.

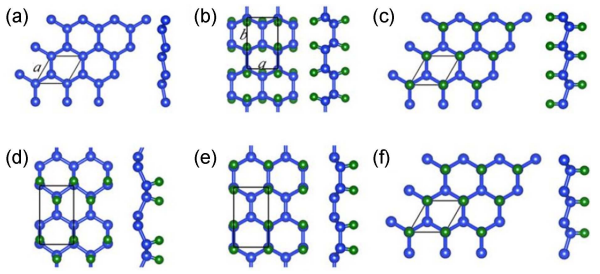


图 1 单层硅烯(a), 硅烯双边吸氢的船型(b)和椅型(c)吸附构型, 硅烯单边吸氢的zigzag(d), 船型(e)和椅型(f)吸附构型的俯视图和侧视图. 硅原子和氢原子分别以蓝色和绿色标出[28]

Figure 1 Top and side views of optimized structures of silicone (a), boat-like (b) and chair like (c) full-hydrogenated silicone, zigzag (d), boat-like (e) and chair-like (f) half-hydrogenated silicone. Silicone and hydrogen atoms are shown in blue and green[28]

目前, 人们已经分别在Ag(111), Ir(111), ZrB_2等几种衬底上制备出了硅烯[7~9,29]. 其中Ag(111)上的硅烯研究得最多. 而其他衬底上的硅烯由于与衬底之间作用力非常强, 得到的结构失去了硅烯大部分的本征特性, 因此关注较少. 但即使是Ag(111)上的硅烯, 目前的研究结果也存在很多争议. 例如, 有人认为Ag(111)上的硅烯很可能只是Ag-Si的合金结构[30,31]. 还有很多人认为衬底上生长出的硅烯, 其狄拉克电子态由于其与衬底的相互作用已经不复存在[20]. 由于氢原子具有极为简单的结构和吸附机理, 通过对氢在硅烯上的吸附行为及其结构变化进行研究, 将有助于理解和澄清以上这些问题. 本课题组[32]最近利用低温扫描隧道显微镜(STM), 首次对氢在Ag(111)表面的硅烯的吸附过程、吸附结构和机理等进行了深入研究, 观察到了一系列氢吸附的有序结构, 其中包含理论上的半硅烷(half-silicane)薄膜结构. 结合第一性原理计算, 理清了氢在Ag(111)表面的吸附机理, 也证明了Ag(111)表面的硅烯确实是纯硅的结构, 而不是有些人认为的Ag-Si合金结构. 本文总结了关于硅烯上氢吸附的主要研究结果, 同时, 也对硅烯表面上其他原子的吸附的研究现状进行了简单的综述和展望.

1 硅烯上H原子吸附及结构

根据生长时衬底温度的不同, Ag(111)表面可以形成多种单层硅烯的超结构, 例如相对于Ag(111)1×1晶格的(4×4), ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R13.9°, ($2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}$)R30°等重构[7,8,33~37]和相对于硅烯1×1晶格的($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°重构[8,10,12~14]. 其中, 4×4重构最简单也最容易理解, 因此首先选择该相作为模型体系来进行硅烯上氢吸附的研究和讨论. 它的基本结构是Si-(3×3)晶胞放置在Ag-(4×4)晶胞上, 为了方便构建模型, 按相对Si-(1×1)的方式, 称之为(3×3)结构.

前面提到, 在自支撑的硅烯中, A和B 2个子晶格在垂直表面方向错开一定距离. 可以看作有一半的硅原子向上翘曲、一半的硅原子向下翘曲(图1(a)), 并且向上和向下翘曲的硅原子是交错排列的. 这种翘曲排列的方式在自由空间中具有最低的能量. 然而, 现实中的硅烯都是在衬底表面上制备出来的, 由于衬底的影响, 硅烯的翘曲排列方式通常要发生改变, 这是硅烯研究中人们逐渐认识到的一个普遍规律. 具体以3×3硅烯为例, 理论计算得出最合理的结构模

型如图2(b)所示，其基本结构是Si-(3×3)原胞放置在Ag-(4×4)原胞上. 这是由于硅和银的晶格常数具有所谓的“幻数失配(magic mismatch)”关系，即3倍的Si(111)-1×1周期正好等于4倍的Ag(111)-1×1周期，由此自发形成Si-3×3/Ag-4×4公度结构. 但是我们在图2(b)的模型中看到，硅烯的翘曲结构已经发生了重排. 每个(3×3)单胞由2个三角半单胞(HUC)组成，在1个3×3原胞的18个硅原子中，仅有6个(红色)是向上翘曲的，其余12个(黄色)都是向下翘曲的. 这是因为模型中6个红色硅原子的位置大体在银原子的顶位，而其他硅原子位于银原子的间隙中，因此这6个原子向上翘曲成为自然的选择. 同时我们也看到，经过这样的翘曲重排之后，这个模型的1个原胞中的2个半原胞是完全对称的，这和STM图中观察到的完全对称的半原胞吻合.

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，然后氢原子吸附到处于室温的硅烯上. 与石墨烯的氢化只形成氢原子的团簇不同，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(3×3)相同(图3(a)). 继续通入氢气，氢化的结构不会再发生变化，这说明氢吸附已经饱和了. 图3(b)为高分辨的硅烯氢化结构，每个原胞由2个不对称的半原胞组成，1个半原胞中有6个亮点，而另外1个半原胞只在中间位置有1个亮点，且在有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.

硅烯(3×3)的初始结构中，2个半原胞是对称的，而在吸氢后发生了破缺而形成不对称半原胞，这出乎最初的预料. 在预计中，氢应该倾向于吸附在向上翘曲的硅原子上. Ag(111)上的硅烯(3×3)结构中，每个原胞中有6个向上翘曲的硅原子. 当氢原子与这6个硅原子结合后，只是会将这6个原子更进一步向外拉伸，但不会改变其翘曲结构. 基于此预计的氢饱和排列模型如图4(a)所示，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. 该模型中2个半原胞是镜面对称的，并且在模拟的STM图中每个半原胞也包含3个亮点，与干净的硅烯(3×3)的STM图很类似(图4(c)). 很明显，这与实验结果相违背，所以这

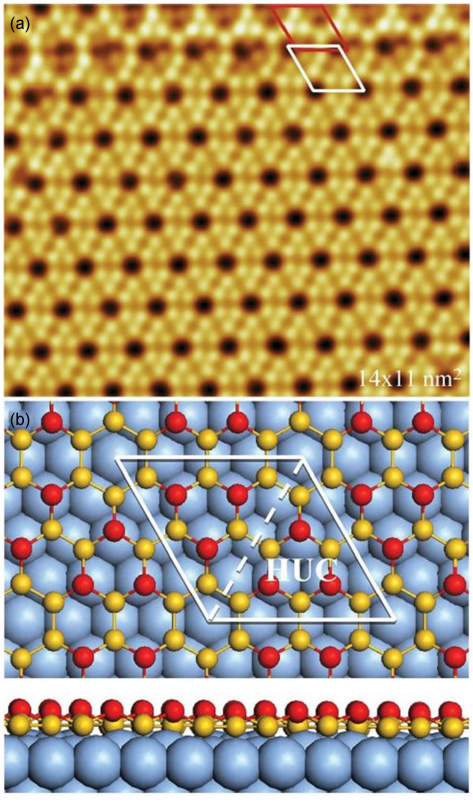


图 2 高分辨的硅烯-(3×3) STM 图(a)和结构模型(b)[32]

Figure 2 STM image (a) and the structure model (a) of the silicene-(3×3) phase[32]

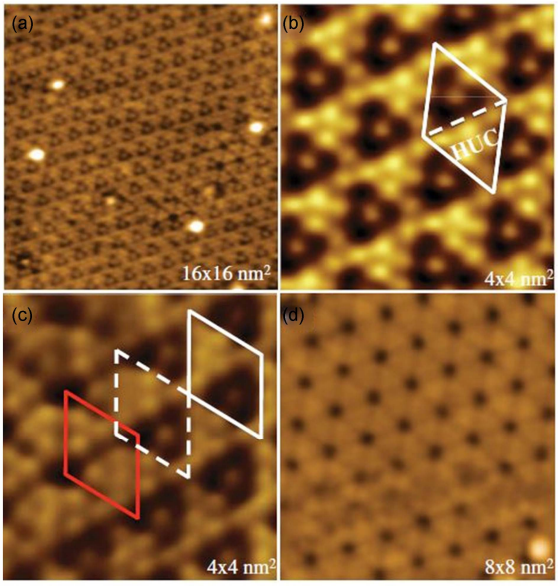


图 3 (a) 大面积氢化后的硅烯(3×3)的 STM 图; (b) 局部放大的氢化(3×3)相 STM 图，白色菱形为该结构的 1 个单胞; (c) 吸氢和未吸氢区域共存的区域; (d) 吸氢结构退火 450 K 后，恢复为硅烯(3×3)相[32]

Figure 3 (a) A large-area STM image of a hydrogenated silicene-(3×3) surface; (b) enlargement of a STM image of the hydrogenated (3×3) phase, the white rhombus marks an apparent unit cell of the structure; (c) the comparison between the position of apparent unit cells of clean and hydrogenated silicene-(3×3); (d) the clean silicene-(3×3) surface is fully recovered after annealing the surface at 450 K[32]

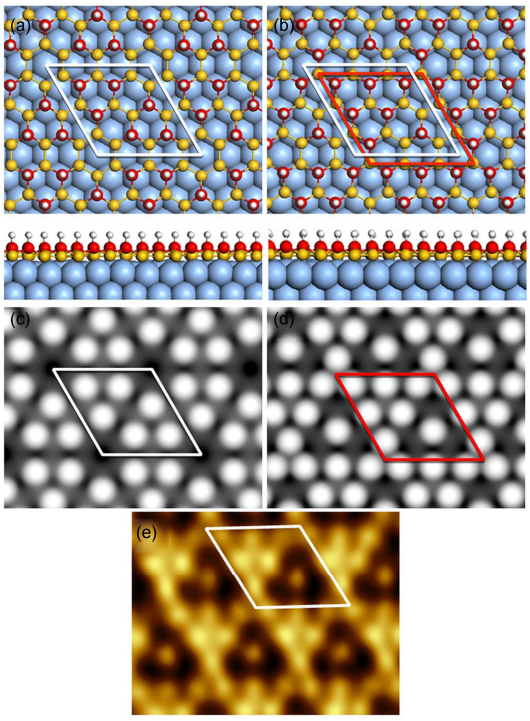


图 4 氢吸附的 α-(3×3)(a)和 β-(3×3)(b)的原子结构模型图(俯视图和侧视图); (c), (d) 分别对应于(a), (b)的 STM 模拟图; (e) 吸氢后硅烯(3×3)的高分辨 STM 图[32]

Figure 4 The structure models (top and side view) of the hydrogen-terminated α-(3×3) (a) and β-(3×3) (b), respectively; the simulated STM images of the hydrogen-terminated α-(3×3) (c) and β-(3×3) (d); (e) the STM image of hydrogenated silicene-(3×3) [32]

种结构模型是不正确的, 一定有某种没有考虑到的因素在此过程中造成了影响.

为此, 通过仔细研究氢化后硅烯的STM数据, 发现在没有全部氢化的表面上, 存在干净的硅烯(3×3)与氢化硅烯(3×3)结构共存的地方(图3(c)). 其中, 红色菱形为干净的硅烯(3×3)原胞, 白色虚线和实线为氢化硅烯的原胞. 值得注意的是, 2套(3×3)原胞在平移之后并不能够重叠, 而是沿着Si–Si键的方向移动了1个Si–Si键的键长. 这只有2种可能的解释: (1) 整个硅烯薄膜在氢化后发生了横向的移动; (2) 氢化后的硅原子翘曲排列发生了变化, 造成了原胞表观上的移动. 考虑到单层硅烯薄膜是覆盖在整个Ag(111)衬底上的, 没有多余的空间允许横向移动, 所以排除了第1种可能, 只剩下第2种可能.

事实上, 对于硅烯在Ag(111)上形成的(3×3)结构, 实验上还报道过另外一种结构, 称为β-(3×3)结构(对应地, 之前的结构称为α-(3×3)结构)[37]. 其模型如图4(b)所示(忽略顶上的氢原子). 在这一结构中, 2个半原胞是明显不对称的, 1个半原胞有6个向上翘曲的硅原子, 另1个只有1个向上翘曲的硅原子. 在这种结构中, 如果氢原子吸附在所有的向上翘曲的硅原子上, 那么在模拟STM图中, 1个原胞内将有7个亮点(图4(d)), 与实验得到的STM图完全一致. 有趣的是, α-(3×3)与β-(3×3)的原胞在横向上正好相差1个Si–Si键的键长(图4(b)), 与实验中氢化后硅烯和氢化前硅烯的原胞相对位置一致. 这说明氢化后的硅烯中硅原子翘曲排列结构发生了变化, 导致原胞位置的表观移动, 而整个晶格的横向位置并没有改变.

因此, 氢化结构模型能够与硅烯的β-(3×3)相联系起来. 在STM实验中, β-(3×3)相较少, 它通常在2个α-(3×3)相的畴界处, 应变可能在其中起到了稳定该相的作用. 理论计算表明α-(3×3)相和β-(3×3)相之间的能量差较小[38], 所以2种相能够同时共存, 但主要为α-(3×3)相. 当硅原子吸附氢原子后, 翘曲程度变大, 张力增加, β-(3×3)相可能会变得更稳定一些, 导致了氢吸附后硅烯从α-(3×3)相向β-(3×3)的转变.

为了确定这个假设, 分别对氢化的α-(3×3)和β-(3×3)的结合能进行了第一性原理的计算, 结果如表1所示. 其中α-(3×3)为未吸氢的硅烯, α-(3×3)-6H为(α-3×3)的(3×3)原胞中吸附了6个氢原子, β-(3×3)为亚稳硅烯结构, β-(3×3)-7H为7个氢原子吸附在β-(3×3)原胞中; E_{tot}为结构的总能量, H_{Si1}为低翘曲的硅原子相对银原子的高度, H_{Si2}为高翘曲的硅原子相对银原子的高度; θ为Si–Si键角, Si-Si为Si–Si键长, Si-H为Si–H键长, E_b(eV/H)为Si–H键结合能, H_{Si1}–H_{Si2}为低翘曲的硅原子与高翘曲的硅原子之间的高度差. 可以看出, 硅烯在吸氢之后, 硅原子的翘曲程度变大, 对于α-(3×3)和β-(3×3) 2种结构来说, 吸氢之后增加约0.1 Å. α-(3×3)-6H结构中每个Si–H键的结合能比β-(3×3)-7H结构中Si–H键的结合能稍大, 但是考虑到β-(3×3)-7H结构多吸附1个氢原子, β-(3×3)-7H结构的总能量更低, 结构更稳定, 这就和实验中吸氢之后出现了β-(3×3)-7H结构一致.

2 氢化的硅烯电子性质

之前的理论计算表明, 自支撑的硅烯吸氢之后会打开能隙[27], 但在Ag(111)上的硅烯吸氢之后是否也会打开能隙呢? 吸氢之前和之后的硅烯(3×3)结构的扫描隧道谱(STS)研究结果如图5所示. 两者存在一定差异, 如吸氢前在–0.1, –0.3以及+0.3, +0.8 V处

表 1 不同的硅烯相在吸氢前和吸氢后的结构参数和结合能计算

Table 1 The calculation results for the structural parameters and binding energy for different silicene phases before and after hydrogen adsorption

Structure	E_{tot} (eV)	H_{Si2}–H_{Si1} (Å)	H_{Si1} (Å)	H_{Si2} (Å)	θ (°)	Si-Si (Å)	Si-H (Å)	E_b (eV/H)
α-4×4	–309.092	0.868	2.201	3.069	107.6, 120.1	2.33	–	–
α-4×4-6H	–331.928	0.948	2.230	3.178	105.8, 119.9	2.34	1.51	–2.698
β-4×4	–309.067	0.781	2.188	2.969	102.5, 109.9, 117.3	2.32, 2.34	–	–
β-4×4-7H	–335.522	0.898	2.242	3.140	105.0, 107.8	2.36	1.515	–2.668

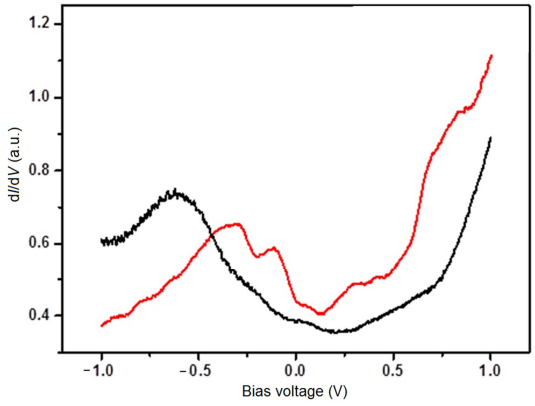


图 5 硅烯(3×3)结构吸氢前(黑色)和吸氢后(红色)的 d*I*/d*V* 谱

Figure 5 The d*I*/d*V* spectra for silicone (3×3) structure before (black) and after (red) hydrogenation

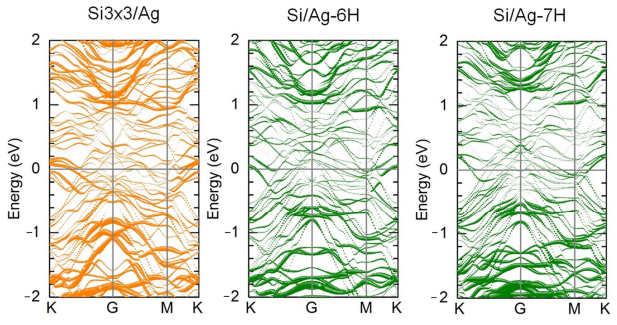


图 6 计算得到的吸氢前后 Ag(111)上硅烯(3×3)结构的能带在表面的投影图

Figure 6 The calculated projection map of the energy band structure of silicone (3×3)/Ag(111) before and after hydrogen adsorption

有明显的峰，但吸氢后仅在–0.6 V处有1个较宽的峰. 可能的原因是，吸氢前的硅烯(3×3)结构中有数种不同翘曲程度的硅原子，其局域态密度的位置自然也不同；而吸氢后，硅原子的翘曲程度重整趋同，从而使其电子态的位置也变得一致，反映在STS谱中，峰位较少. 但还可以看出，吸氢前后，硅烯的带隙均为0，并没有观察到能隙的打开，这说明Ag(111)衬底与硅烯之间较强的相互作用对其性质有一定的影响. 为了进一步理解这一实验结果，对吸氢前后的硅烯(3×3)结构(包含银衬底)的能带结构进行了计算，结果如图6所示，其中，线的粗细代表态密度的强弱. 结果表明，干净的硅烯和吸氢之后的硅烯两者与银衬底之间均存在很强的界面相互作用，整个体系为金属性，硅烯本身的电子性质受到严重影响. 因此要想对硅烯氢化后的能隙进行研究，需要寻找其他方式来消除衬底的影响，例如从衬底上解理出硅烯.

3 其他原子的吸附

3.1 卤族元素吸附

与氢原子类似，卤族元素X(氟、氯、溴、碘)最外层缺少1个电子，电负性较大. 氢原子能吸附在硅烯上，并打开能隙，理论上吸附了卤族原子的硅烯应该也能显著地改变其能隙. Gao等人[39]利用基于密度泛函理论的从头算赝势理论，对卤族元素在硅烯上的吸附进行了计算，结果表明吸附了卤族原子的硅烯能够稳定存在. 计算进一步给出吸附了氟、氯、溴和碘原子的硅烯的翘曲高度分别为0.694，0.717，0.705和0.677 Å，这比无吸附硅烯的翘曲高度(0.44 Å)要大许多. 这4种结构中Si–Si键角分别为112°，111°，112°和113°，表明硅烯中的Si–Si键在卤族原子吸附后之后倾向于sp^3杂化，而且Si–Si的键长分别为2.398，2.394，2.406和2.449 Å，大于硅烯中的2.281 Å. 由于sp^3杂化轨道的存在，卤族原子吸附后的硅烯在能带中打开了能隙，导带底和价带顶都在Γ点，为直接带隙，分别为1.469，1.979，1.950和1.194 eV. 由于氟原子吸附的硅烯和碘原子吸附的硅烯的带隙与硅块体的带隙相近，可以作为场效应晶体管的沟道材料.

3.2 金属原子的吸附

金属原子在石墨烯表面吸附时，其与石墨烯的结合能E_b小于本身体材料的内聚能E_c，因此随着金

属原子覆盖度的增加, 将不可避免的出现团簇[40~43]. 与石墨烯相比, 硅烯翘曲结构的存在, 使得Si–Si键不只是sp^2, 而更多的具有sp^3杂化的特性. 因此, 当与金属原子结合时, 硅烯提供了与石墨烯不同的结构和电子环境. 计算表明, Li, Na, K, Ca, Co, Ni, Pd和Pt原子吸附在硅烯上时, 其结合能E_b大于内聚能E_c, 在硅烯上能形成有序的结构[44]. 当Li, Na, K, Ca与硅烯结合时, 最稳定的吸附位为六元环的中心(H位), 其中Li, Na, K与硅烯的结合与石墨烯相似, 都是离子键, 而Ca的3d轨道与硅烯的电子态在费米面附近杂化, 因此是部分离子键[44,45]. Al, Ga, In, Au和Sn原子吸附在硅烯上则是以共价键的方式与硅原子结合[44].

吸附了金属原子后, 由于金属原子与硅原子之间成键, 硅烯的电子态也不可避免发生变化. 如Li, Na, K原子分别吸附在硅烯上时, 产生了由金属原子向硅的电荷转移, 费米能级E_F则转移到狄拉克点E_D以上, 计算表明, 每个Li, Na, K原子大约向硅原子转移1个电子, E_F和E_D之间的能量差大约为0.39 eV[44]. 虽然Ca的3d态和硅烯的电子态在E_F附近发生了杂化, 但由于狄拉克点位于E_F下0.44 eV处, 所以在狄拉克点附近, 硅烯的态几乎不受Ca原子的影响.

此外, 还有人计算在硅烯上吸附的K原子周围, 最多可以吸附5个氢分子, 这也可以作为一种储氢材料[46].

4 结论与展望

计算表明, 由于外来原子与硅原子之间相互作用较强, 不同的金属和非金属原子都可以吸附在硅烯上, 并稳定存在. 而在众多元素中, 目前在实验上只研究了氢原子在硅烯上的吸附, 且吸氢能够引起硅烯中硅原子的翘曲程度发生变化, 形成新的重构结构. 然而由于衬底作用的存在, 不能确定氢化后的硅烯是否能打开能隙, 因此需要寻找其他方式来消除衬底的影响. 此外, 硅烯的研究还只是刚刚开始, 研究不同原子的吸附对硅烯结构和电子性质的影响, 将推动其在纳米器件应用方面的发展.

参考文献

1 Schwierz F. Graphene transistors. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 487–496
2 Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C. Electronic structure of silicon-based nanostructures. Phys Rev B, 2007, 76: 075131
3 Takeda K, Shiraishi K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. Phys Rev B, 1994, 50: 14916–14922
4 Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. Phys Rev Lett, 2009, 102: 236804
5 Liu C C, Feng W, Yao Y. Quantum spin hall effect in silicene and two-dimensional germanium. Phys Rev Lett, 2011, 107: 076802
6 Ni Z, Liu Q, Tang K, et al. Tunable bandgap in silicene and germanene. Nano Lett, 2012, 12: 113–118
7 Vogt P, De Padova P, Quaresima C, et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. Phys Rev Lett, 2012, 108: 155501
8 Feng B, Ding Z, Meng S, et al. Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111). Nano Lett, 2012, 12: 3507–3511
9 Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, et al. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. Phys Rev Lett, 2012, 108: 245501
10 Chen L, Liu C C, Feng B, et al. Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon. Phys Rev Lett, 2012, 109: 056804
11 Ezawa M. Valley-polarized metals and quantum anomalous hall effect in silicene. Phys Rev Lett, 2012, 109: 055502
12 Chen L, Li H, Feng B, et al. Spontaneous symmetry breaking and dynamic phase transition in monolayer silicene. Phys Rev Lett, 2013, 110: 085504
13 Chen L, Feng B, Wu K. Observation of a possible superconducting gap in silicene on Ag(111) surface. Appl Phys Lett, 2013, 102: 081602
14 Feng B, Li H, Liu C C, et al. Observation of Dirac cone warping and chirality effects in silicene. ACS Nano, 2013, 7: 9049–9054
15 Tsai W F, Huang C Y, Chang T R, et al. Gated silicene as a tunable source of nearly 100% spin-polarized electrons. Nat Commun, 2013, 4: 1500
16 Du Y, Zhuang J, Liu H, et al. Tuning band gap in silicene by oxidation. ACS Nano, 2014, 8: 10019
17 Pan H, Li Z, Liu C C, et al. Valley-polarized quantum anomalous hall effect in silicene. Phys Rev Lett, 2014, 112: 106802
18 Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, et al. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. Nat Nanotechnol, 2015, 10: 227–231
19 De Padova P, Ottaviani C, Quaresima C, et al. 24 h stability of thick multilayer silicene in air. 2D Mater, 2014, 1: 021003

20 Lin C L, Arafune R, Kawahara K, et al. Substrate-induced symmetry breaking in silicene. Phys Rev Lett, 2013, 110: 076801
21 Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. Phys Rev B, 2007, 75: 153401
22 Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. Science, 2009, 323: 610–613
23 Balog R, Jørgensen B, Nilsson L, et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. Nat Mater, 2010, 9: 315–319
24 Balog R, Jørgensen B, Wells J, et al. Atomic hydrogen adsorbate structures on graphene. J Am Chem Soc, 2009, 131: 8744
25 Zheng F B, Zhang C W. The electronic and magnetic properties of functionalized silicene: A first-principles study. Nano Res Lett, 2012, 7: 422
26 Huang B, Deng H X, Lee H, et al. Exceptional optoelectronic properties of hydrogenated bilayer silicene. Phys Rev X, 2014, 4: 021029
27 Lew Yan Voon L C, Sandberg E, Aga R S, et al. Hydrogen compounds of group-IV nanosheets. Appl Phys Lett, 2010, 97: 163114
28 Zhang P, Li X D, Hu C H, et al. First-principles studies of the hydrogenation effects in silicene sheets. Phys Lett A, 2012, 376: 1230–1233
29 Meng L, Wang Y, Zhang L, et al. Buckled silicene formation on Ir(111). Nano Lett, 2013, 13: 685–690
30 Prévot G, Bernard R, Cruguel H, et al. Monitoring Si growth on Ag(111) with scanning tunneling microscopy reveals that silicene structure involves silver atoms. Appl Phys Lett, 2014, 105: 213106
31 Rahman M S, Nakagawa T, Mizuno S. Growth of Si on Ag(111) and determination of large commensurate unit cell of high-temperature phase. Jpn J App Phys, 2015, 54: 015502
32 Qiu J L, Fu H X, Xu Y, et al. Ordered and reversible hydrogenation of silicene. Phys Rev Lett, 2015, 114: 126101
33 Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N, et al. Growth of silicene layers on Ag(111): Unexpected effect of the substrate temperature. J Phys Condens Matter, 2012, 24: 172001
34 Chiappe D, Grazianetti C, Tallarida G, et al. Local electronic properties of corrugated silicene phases. Adv Mater, 2012, 24: 5088–5093
35 Lin C L, Arafune R, Kawahara K, et al. Structure of silicene grown on Ag(111). Appl Phys Express, 2012, 5: 045802
36 Enriquez H, Vizzini S, Kara A, et al. Silicene structures on silver surfaces. J Phys Condens Matter, 2012, 24: 314211
37 Liu Z L, Wang M X, Xu J P, et al. Various atomic structures of monolayer silicene fabricated on Ag(111). New J Phys, 2014, 16: 075006
38 Guo Z X, Furuya S, Iwata J I, et al. Absence and presence of Dirac electrons in silicene on substrates. Phys Rev B, 2013, 87: 235435
39 Gao N, Zheng W T, Jiang Q. Density functional theory calculations for two-dimensional silicene with halogen functionalization. Phys Chem Chem Phys, 2012, 14: 257–261
40 Chan K T, Neaton J B, Cohen M L. First-principles study of metal adatom adsorption on graphene. Phys Rev B, 2008, 77: 235430
41 Cao C, Wu M, Jiang J, et al. Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures. Phys Rev B, 2010, 81: 205424
42 Akturk O U, Tomak M. Au_nPt_n clusters adsorbed on graphene studied by first-principles calculations. Phys Rev B, 2009, 80: 085417
43 Cabria I, Lopez M J, Alonso J A. Theoretical study of the transition from planar to three-dimensional structures of palladium clusters supported on graphene. Phys Rev B, 2010, 81: 035403
44 Lin X, Ni J. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: A first-principles study. Phys Rev B, 2012, 86: 075440
45 Sahin H, Peeters F M. Adsorption of alkali, alkaline-earth, and 3D transition metal atoms on silicene. Phys Rev B, 2013, 87: 085423
46 Wang J, Li J, Li S S, et al. Hydrogen storage by metalized silicene and silicane. J Appl Phys, 2013, 114: 124309

Hydrogen adsorption on silicene

LI Shuai[1,2], QIU JingLan[1], CHEN Lan[1] & WU KeHui[1]

[1]*State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*
[2]*Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475004, China*

Silicene is a single layer of Si film with a honeycomb structure analogous to graphene. It has attracted much attention due to its extraordinary physical properties induced by its Dirac electronic state. Because the Si atoms in silicene are unsaturated, it is easy to chemically modify the surface structure as well as its electronic property through foreign atoms adsorption. This paper briefly reviews the recent theoretical progress in foreign atoms adsorption on silicene, as well as the experimental progress on hydrogenated silicene on Ag(111).

silicene, adsorption, hydrogenation, graphene, scanning tunneling microscopy

doi: 10.1360/N972015-00609