

# 硅烯表面上单层石墨烯“保护层”的构筑及其异质结构研究

## 取得进展

硅烯是硅原子排列成的蜂窝状翘曲结构。因其具有和石墨烯相似的几何构型,理论计算发现硅烯的能带结构与石墨烯类似,在布里渊区的顶角(K点)也存在狄拉克锥,载流子为无质量的狄拉克费米子。由于硅原子比碳原子重,硅烯具有更强的自旋轨道耦合相互作用,理论预言有可能在硅烯中观测到量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应。理论计算还发现,通过外加电场或碱金属原子吸附等方式,可以调节硅烯狄拉克点处能隙的大小。然而,由于化学性质较为活泼,硅烯在空气中极容易被氧化。L. Tao 等人在 2015 年首次成功制备出硅烯晶体管器件并测量了硅烯的载流子迁移率,然而,由于硅烯在空气中的不稳定性,他们制备的器件只存活了两分钟 [Nat. Nanotechnol., 2015, 10, 227]。另一方面,基于硅烯的异质结构也被理论预言具有优异的物理化学性质,但是由于硅在自然界中不存在类似石墨的层状体材料,硅烯并不能通过传统的机械剥离方式得到,而基于硅烯的异质结构体系也就不能通过传统的“堆叠”方式制备。因此,如何制备稳定的硅烯和基于硅烯的二维异质结构目前在实验上面临巨大挑战。

近年来,中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心纳米物理与器件实验室高鸿钧院士领导的研究团队在石墨烯及类石墨烯二维原子晶体材料的制备、物性与应用基础等方面开展研究,取得了一系列居国际前沿的研究成果。在过去十多年间,他们采用分子束外延生长方法,1) 制备出了大面积、高质量的石墨烯及类石墨烯二维原子晶体材料,如:外延石墨烯 [Chin. Phys. 16, 3151 (2007), Adv. Mater. 21, 2777 (2009)]、硅烯 [Nano Lett. 13, 685 (2013), Nano

Lett. 17, 1161 (2017)]、锗烯 [Nano Lett. 13, 4671 (2013)]、铅烯 [Adv. Mater. 26, 4820 (2014)]、二硒化铂与铜硒二维原子晶体 [Nano Lett. 15, 4013 (2015), Nat. Mater., 16, 717 (2017)]等; 2) 实现了石墨烯的多种单质元素的插层 [Appl. Phys. Lett. 100, 093101 (2012), Appl. Phys. Lett. 99, 163107 (2011)]; 3) 揭示了单晶表面上石墨烯插层的普适机制 [J. Am. Chem. Soc. 137(22),7099 (2015)]等。这一系列工作为探索新型二维材料和构筑二维材料异质结构奠定了基础。

最近, 该研究团队的李更、张礼智 (共同第一作者) 和杜世萱研究员 (共同通讯作者) 等将 STM 实验与理论计算相结合, 在构筑单层石墨烯“保护”的硅烯及其异质结构的研究中取得了新的进展。他们首先在 Ru(0001)衬底上生长石墨烯层, 并在其下插入硅原子以构筑硅烯。同时, 他们通过控制硅的量, 在石墨烯下制备不同类型的硅烯纳米结构并通过扫描隧道显微镜 (STM) 成像分析。在低剂量下, 在石墨烯摩尔图案的顶部 (atop) 区域下周期性排列的硅烯纳米片段阵列是一种新型的本征图案化的二维材料; 而在较高剂量下, 插入的 Si 形成硅烯单层。在更高的 Si 剂量下, 在石墨烯和基底之间则形成多层硅烯。这一系列过程得到了第一性原理计算的证实。将所制备的石墨烯/硅烯异质结构在空气中暴露两周, 没有显示出可观察到的损坏, 表明了其良好的空气稳定性。异质结构的垂直输运特性表现出了整流效应。

相关工作发表在《Advanced Materials》上。该工作得到了科技部 (2013CBA01600, 2016YFA020230, 2018FYA0305800)、国家自然科学基金委 (61390501, 61474141, 11604373) 和中国科学院的资助。

相关工作链接:

<https://doi.org/10.1002/adma.201804650>

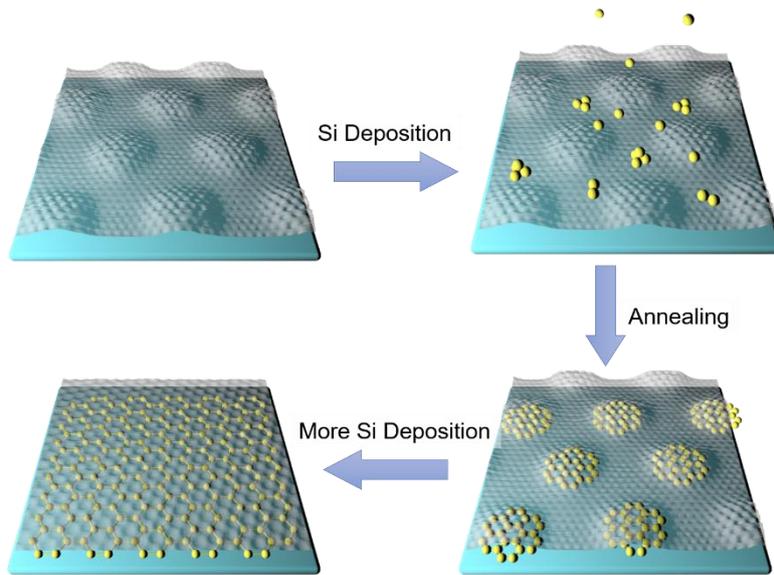


图 1. 在石墨烯/Ru(0001)界面处的硅烯结构形成示意图。在退火过程中，沉积的 Si 原子插入到石墨烯和 Ru 基底之间。沉积量较小时，Si 原子在石墨烯摩尔斑图 atop 区域（隆起的区域）下方形成蜂窝状硅烯纳米薄片。随着 Si 沉积量的增加，插层结构形成硅烯单层结构。

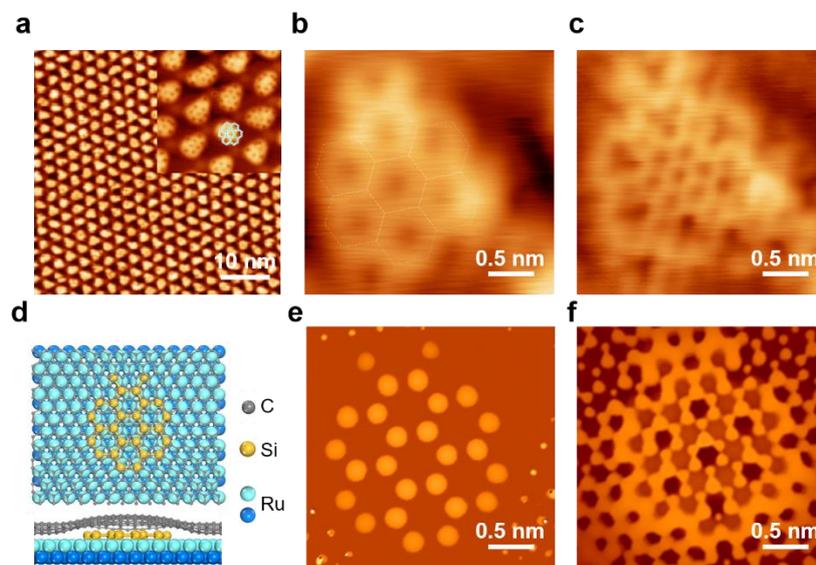


图 2. 硅烯纳米薄片阵列的 STM 图像及理论模拟。(a) STM 形貌显示 Si 插层后的石墨烯/Ru(0001)结构。插图为 (a) 的放大图像。(b, c) 分别为在-0.5 V 和-0.1 V 偏压下在相同区域得到的硅烯和石墨烯的原子级分辨率图像。(d) 在石墨烯摩尔晶格 atop 区域下方插层 26 个 Si 原子组成的硅烯薄片的原子结构模型。(e, f) 分别为 (d) 中的模型在-0.5 eV 和-0.1 eV 下通过第一性原理计算模拟的 STM 图像，与实验观测到的一致。

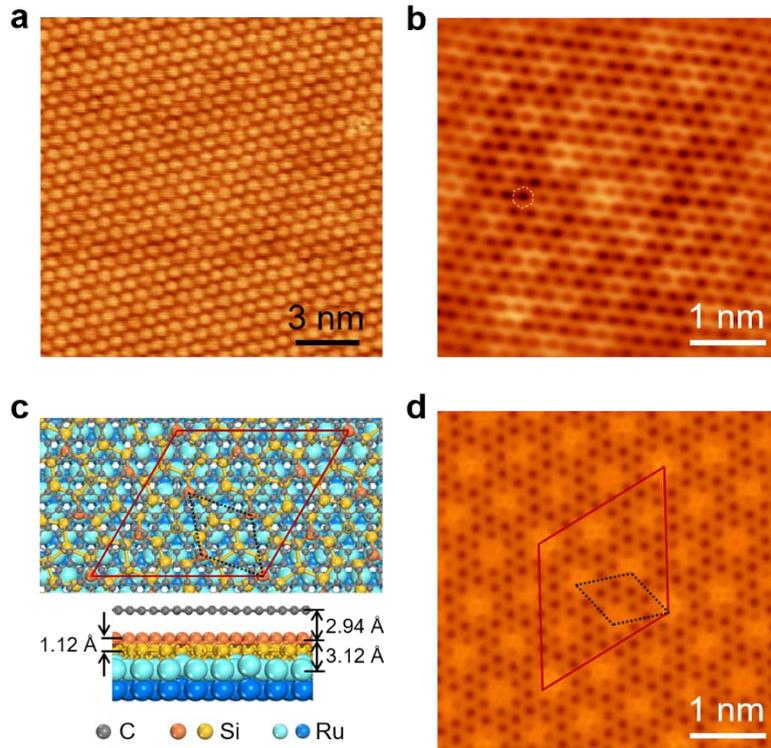


图 3. 单层硅烯的 STM 图像及理论模拟。(a) 石墨烯/硅烯异质结构生长在 Ru(0001)表面的 STM 图像。(b) 表层石墨烯晶格的原子分辨率图像。(c)  $(7 \times 7)\text{Ru}(0001)/(\sqrt{21} \times \sqrt{21})$ 硅烯/ $(8 \times 8)$ 石墨烯异质结构模型的顶视图和侧视图 (超晶格元胞由红色菱形标记)。(d) (c) 中构型的第一性原理模拟 STM 图像。

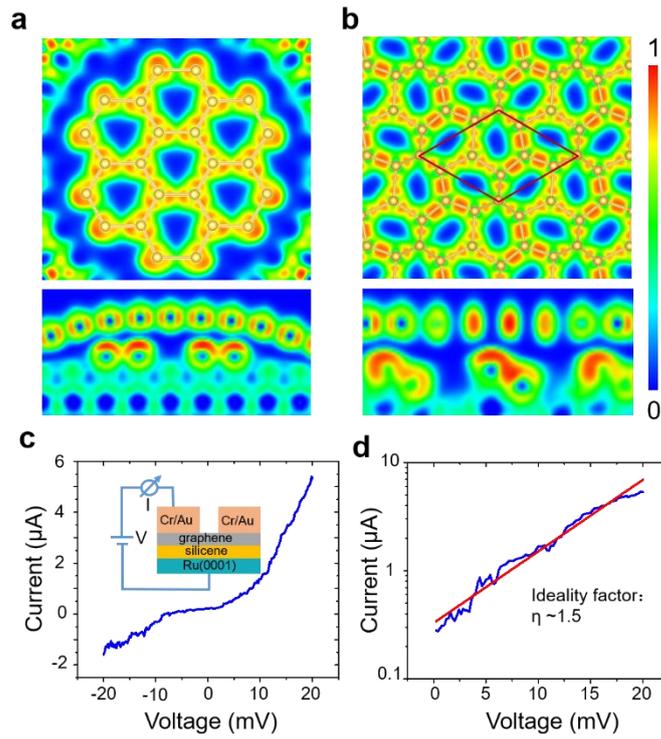


图 4. 石墨烯/硅烯异质结构的电子局域函数 (ELF) 计算和输运特性。(a, b) 硅烯纳米片和单层硅烯在硅原子平面的电子局域函数 (ELF) 分布图。c) 在 105 K 下测量的石墨烯/硅烯/钌垂直异质结构的电流-电压曲线, 显示典型的肖特基型整流行为。插图是器件结构和测量的示意图。d) 伏安曲线的对数图。通过将其与 Schottky 模型拟合得到的理想因子为 1.5。