

Nb 二维原子薄片中的 Jahn-Teller 效应^{*}

陈鲁倬^{1,2)} 王晓春¹⁾ 文玉华¹⁾ 朱梓忠^{1)†}

1) 厦门大学物理系, 厦门大学理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

2) (清华大学物理系, 北京 100084)

(2006 年 7 月 28 日收到, 2006 年 10 月 13 日收到修改稿)

使用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 研究了 Nb 二维单层原子薄片的结构稳定性和电子结构性质. 对其所有的二维晶格结构的计算表明, 由于 Jahn-Teller 效应, 对称性较高的正方和六角晶格都是不稳定的二维结构. 而稳定的二维结构是由对称性较高的六角晶格畸变后形成的对称性较差的斜方和中心长方结构. Nb 单层原子薄片不能形成长方晶格结构. 通过计算电子结构和 Jahn-Teller 效应, 进一步讨论了这些结构的相对稳定性以及各二维晶格结构的电子能带和态密度等性质.

关键词: Nb 原子薄片, Jahn-Teller 效应, 电子结构, 从头计算

PACC: 7320D, 6820, 7115A, 7115M

1. 引 言

通常所说的表面是指三维晶体结构与真空之间的过渡区, 它包括不具有体内三维周期性的原子层, 一般是一个到几个原子厚度. 很多重要的课题都和固体表面的状态有密切关系, 所以一直以来, 低维表面体系受到人们很大的重视. 在各种新材料和新器件的研究中都会涉及到固体的表面. 随着科研和生产的发展, 人们对表面性质的研究也在不断深入, 由于计算机性能的快速发展, 使得表面物理的理论研究方面有了很大进步. 在二维体系方面, 实验上也做了大量的工作, 在基底上生成单层或多层原子的技术已经很成熟. 然而上述的研究只能说是准低维体系, 其中的原子是处于基底原子的包围中的, 因而相应的实验效应将与真实的低维体系有所区别. 除了使用各种实验手段来研究表面外, 理论研究也是表面物理研究的重要方面. 通过复杂的自洽计算, 理论研究能够帮助理解表面附近电子的行为, 并与实验结果比较, 或者通过理论研究预测实验的可能结果.

对二维原子薄片的理论计算能够帮助理解真实二维表面的原子结构和电子性质. 本文所研究的薄片为一个原子层厚度, 与零维(团簇), 一维(原子链, 纳米线)结构都属于低维体系. Boettger 等^[1]系统地

计算了第一族和第二族的金属原子组成的原子单层薄片, 得到了许多关于二维原子层的特征性结果. 也发现除了极个别元素外, 原子薄片中的最近邻原子距离都小于相应晶体中的距离. 由惰性元素 Xe 组成的各种维度的体系, 从二聚物(dimer)原子链到原子薄片和三维晶体, 也都得到了系统的计算^[2], 并且对比了不同势函数对计算结果的影响. 王贵春等^[3]也计算了 Cu 的两种二维单层薄片结构, 即正方和六角晶格结构, 但该计算没有给出如长方、斜方和中心长方晶格等其他结构, 因此对结构变化引起的电子性质的改变没有做全面的讨论.

为了进一步揭示不同价电子态对二维结构稳定性和电子结构性质的影响, 我们选择了有更复杂价电子态的过渡金属 Nb 进行计算, 研究 Nb 原子各种二维结构的几何和电子性质, 特别是从第一性原理计算的电子态的角度讨论其结构稳定性. De Maria 等^[4]曾指出, Peierls 畸变(即固体中的 Jahn-Teller 效应)对单原子链的体系是非常重要的, 本文将进一步讨论 Jahn-Teller 效应和二维结构稳定性的关系. 也将讨论 Nb 二维原子薄片的电子能带、态密度等性质, 并与 Nb 一维原子链的结构稳定性和电子性质^[5]进行比较. 结果表明, Jahn-Teller 效应在 Nb 二维原子薄片表现相当明显, 对二维结构的稳定性起到关键的作用, 这些结果对理解真实的过渡金属表

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30374076)资助的课题.

[†] 通讯作者, E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

面提供了有用的信息.

2. 理论计算方法

我们的计算基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 使用了 VASP^[6,7] 程序包 (Vienna *ab initio* simulation package). 我们将 Nb 原子单层薄片的所有二维布拉赫格子都计算过, 包括了四种晶系、五种结构, 即斜方、长方、中心长方、正方和六角结构, 如图 1 所示. 计算时使用了标准的超原胞模型, 为了使原子薄片之间的相互作用尽量小, 我们取二维原子薄片之间的距离为 1.5 nm. 取 z 轴垂直于二维原子平面, x 和 y 轴构成的平面在 Nb 原子的二维平面内. 系统的波函数通过平面波展开, 展开平面波的数量由平面波的动能切断 E_{cut} 确定, 通过计算使系统总能的变化小于 0.01 eV 时的 E_{cut} 作为最佳值, 由此我们得到的平面波切断为 $|k + G|^2 \leq 207$ eV. 布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊 k 网格点方

法^[8]. k 网格点数目也得到了优化, 使体系的总能量误差小于 0.01 eV. 本文的计算选取了 $15 \times 15 \times 1$ 的 k 网格点. 电子占据数 f_{nk} 的处理采用了 Blöch 修正的四面体方法^[9]. 在各结构的计算中, 原子位置都得到了弛豫, 弛豫的过程是通过计算各原子所受到的 Hellmann-Feynman 力来进行的, 最后使得原胞内所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.1 eV/nm. 整个计算是采用密度泛函理论下的广义梯度近似 (GGA)^[10] 进行的.

3. 结果和讨论

3.1. 结构稳定性与 Jahn-Teller 效应

在二维结构的计算之前, 我们先计算了 Nb 的体材料. 体铌的结构是体心立方, 计算时使用了 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 网格点, 得到的晶格常数为 0.332 nm, 与实验值 0.330 nm^[11] 符合很好. 对于 Nb 的二维原

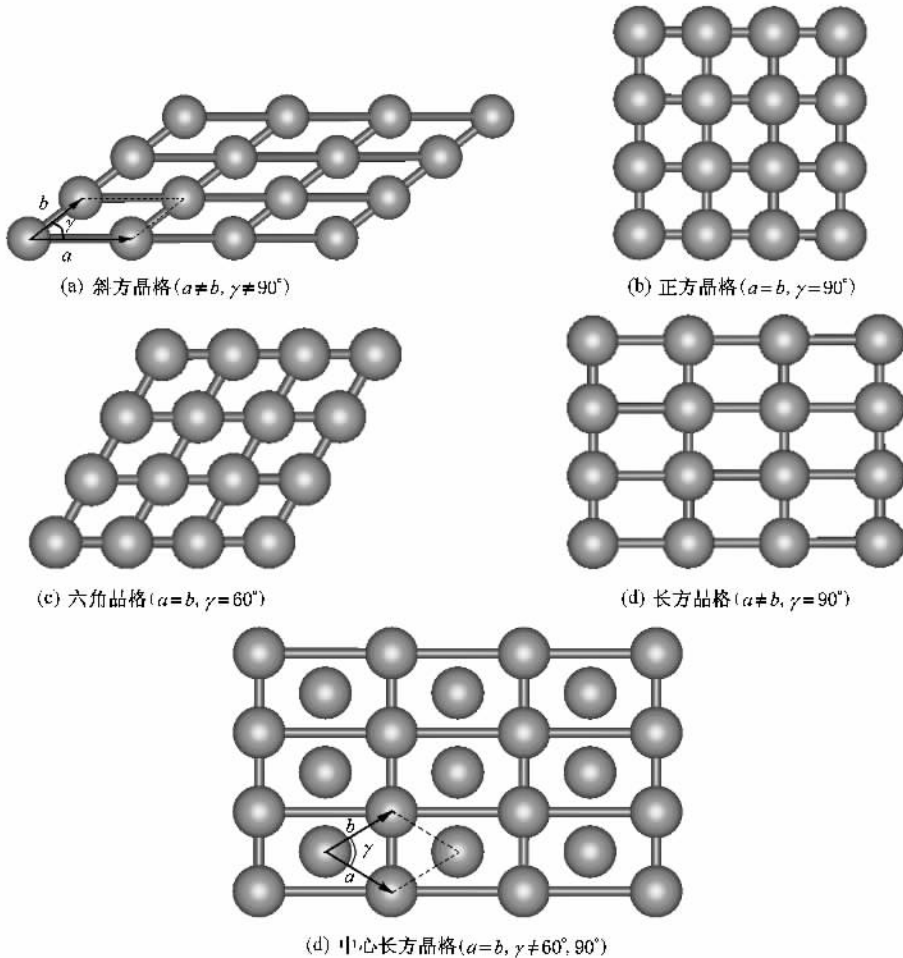


图 1 Nb 二维原子薄片的结构和原胞 (括号内)

子薄片,我们计算了二维情况下所有可能的晶格结构,包括斜方、正方、六角、长方、中心长方结构,如图 1 所示,图示的括号内也标出了原胞的形状.计算所得的结合能与结构参数(包括了 a, b, γ 的不同取值)的关系如图 2 和图 3 所示.图 2 是能量的三维曲面图,其中 x 轴表示格常数 a , y 轴是 a, b 的夹角 γ , z 轴表示体系的结合能,单位是 eV/atom.图 3 是结合能的等高线图, x 轴表示格常数 a , y 轴仍然是 a ,

b 的夹角 γ ,单位是度;图中用灰度来标识能量的大小,颜色越深表示结合能越大.所有的结构都经过了自动弛豫,从而使得原胞内所有原子的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.1 eV/nm.经优化后的各个结构参数以及结合能的结果也列于表 1 中.需要特别说明的是,图 3 中标出的斜方晶格结构是首先计算出 $a = b, \gamma = 53^\circ$ 的中心长方晶格结构,再让 a, b 弛豫后得到的斜方晶格结构($a \neq b, \gamma = 55.7^\circ$).

表 1 优化后的 Nb 原子薄片各个二维结构的格常数和结合能

结构	a/nm	b/nm	$\gamma(^{\circ})$	$E_c(\text{eV/atom})$	配位数	结构稳定性
六角	0.271		60	4.85	= 6	不稳定
斜方	0.295 0.279(平均键长)	0.263	55.7	4.90	≈ 6	稳定
中心长方	0.263		68.5	4.90	≈ 6	稳定
正方	0.258		90	4.55	= 4	不稳定
长方				不能形成该结构		
Nb 体结构	0.287(键长)			6.93	= 8	

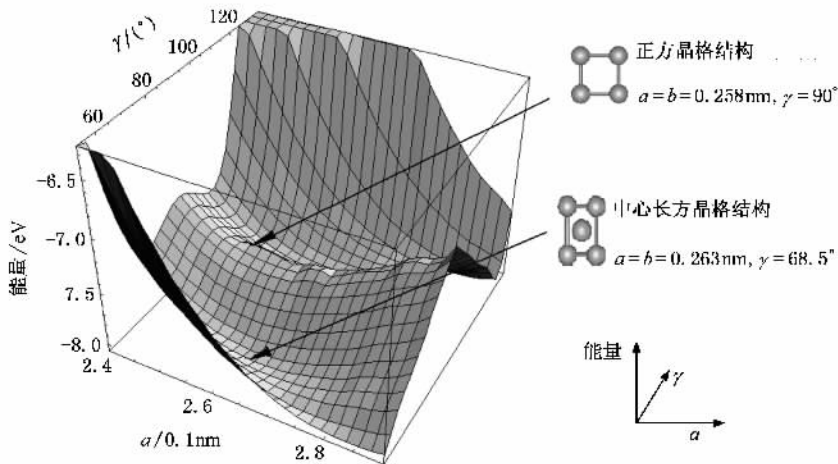


图 2 能量随结构参数的变化(Nb 二维正方结构对应图中双曲点(鞍点),是不稳定的结构;中心长方结构对应图中最低的椭圆点(凹点)处,是稳定的结构)

图 2 显示,二维正方结构在能量曲面上所对应的点为双曲点(鞍点),故正方晶格结构是不稳定的结构,而中心长方结构对应的是椭圆点,为稳定的平衡点,因此中心长方为稳定的结构.图 3 的等高线图给出了更加完整的结果,显示斜方和中心长方结构是两种稳定的二维晶格结构,而正方和六角晶格是不稳定的结构(在鞍点处).此外,我们的计算表明,二维 Nb 原子薄片不能形成稳定的长方结构,即计算时长方结构会自动弛豫到正方结构.稳定结构之一的中心长方结构,能量极小点出现在键长 $a = b =$

0.263 nm, 键角 $\gamma = 68.5^\circ$ 处,结合能为 $E_c = 4.90$ eV/atom.其键角稍大于六角结构($\gamma = 60^\circ$),其键长 $a = b = 0.263$ nm 比六角结构的键长 0.271 nm 稍短,结合能比六角结构的结合能 4.85 eV/atom 约大了 0.05 eV/atom.另一个稳定结构为对称性较差的斜方晶格结构,它的一个键长 $b = 0.263$ nm 稍小于六角晶格,而另一键长 $a = 0.295$ nm 则大于六角结构,增加了 0.024 nm,键角 $\gamma = 55.7^\circ$ 略小于六角结构.结合能为 $E_c = 4.90$ eV/atom,与中心长方结构一样数值(这可能只是巧合).亚稳的正方晶格结构的结合能

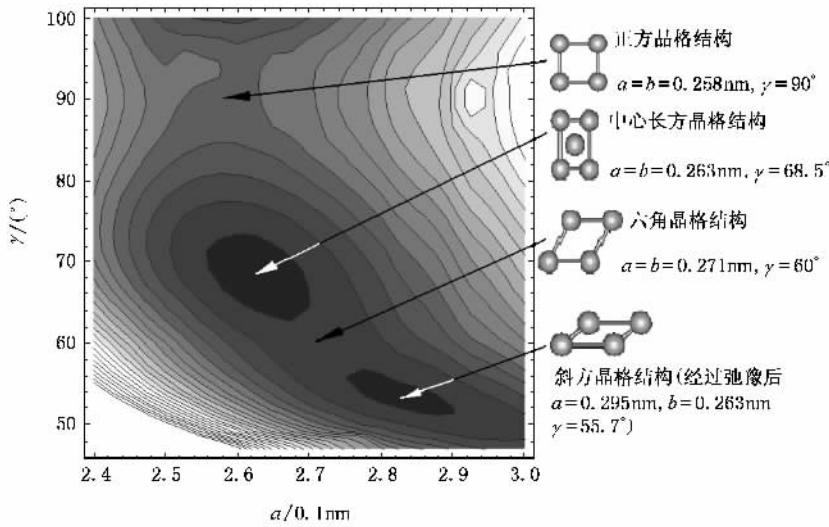


图3 能量随结构参数变化的等高线图(二维正方、六角结构对应图中鞍点处,是不稳定的结构;斜方结构,中心长方对应图中能量最低的椭圆点处,是稳定的结构)

为 $E_c = 4.55 \text{ eV/atom}$, 键长为 0.258 nm , 其结合能比最稳定的中心长方和斜方晶格结构小了 0.35 eV/atom , 比六角晶格结构小了 0.30 eV/atom .

六角结构的结合能小于比其结构对称性差的中心长方和斜方结构,造成这种现象的原因正是固体中的 Jahn-Teller 效应. 由于六角结构有较高的对称性,该体系可以通过畸变,即 γ 分别沿着大于和小于 60° 的方向畸变,而到达中心长方 ($\gamma = 68.5^\circ$) 和斜方晶格结构 ($\gamma = 55.7^\circ$),从而部分消除了高对称性所带来的能级简并,使体系能量降低达到稳定化的效果(稳定的中心长方和斜方晶格结构的键长和平均键长比六角晶格结构的键长小,结合能比六角结构的结合能大). 下面将进一步通过电子结构的计算来看 Jahn-Teller 效应. 对这些二维结构稳定性的讨论进一步说明了 Jahn-Teller 效应不仅在一维情况下表现明显而且非常重要,在二维情况下同样有明显的效应,对二维原子薄片的稳定结构起到了决定性的作用.

从表 1 中的键长来看,几乎所有二维结构原子间的键长(对斜方结构为平均键长)都小于体材料时的键长,这显示在二维情况下原子间的成键比体材料时更强. 这与 Cu 二维原子薄片的计算结果^[3]是一致的. 通常在金属中(金属材料多数是密堆积的结构)配位数越大则总结合能越高, Nb 体结构时的配位数为 8, 其结合能达到 6.93 eV/atom . 二维情况下, 正方晶格结构的结合能最小, 为 4.55 eV/atom (但其单位配位数的结合能大于体材料). 二维六角晶格结

构的结合能为 4.85 eV/atom , 大于正方结构, 这是因为正方结构的配位数为 4, 而六角结构的配位数为 6. 三维体材料时的结合能大于二维情况也是因为三维结构时原子有更多的配位数(即有更多的相互作用的近邻).

3.2. 电子结构性质

图 4 是我们所计算的几种结构的能带图, 分别是 Nb 体心立方结构、二维正方晶格和二维六角结构的能带. 为了便于同其他结构的能带比较, 其中体结构 Nb 只画出了布里渊区相应平面上的能带, 能量零点设为费米能级处(图中用虚线标出). Nb 原子的价电子态是 $4d^4 5s^1$, 含有 s 和 d 电子, 因此其能带结构比 Cu(可以认为只有 s 电子)的二维原子薄片^[3]的能带更加复杂.

从费米能级附近来看, 对于二维六角和正方晶格结构, 有相对较多的能带穿过费米能级, 而在体结构中, 穿过费米能级的能带数则较少. 从图中可以看到, 二维六角结构的能带在费米能级附近有部分填充的带(金属性), 而部分填充的能带就具有简并性或近似简并性(如对于任意 k 值, 皆有 $E = (k) = E(-k)$). 这种简并性可被一种降低对称性的形变所打破而起稳定化的作用^[12], 这就使得对称性差的中心长方和斜方结构比六角结构更加稳定.

图 5 给出了各种不同结构下的电子状态密度, 从上到下分别为 Nb 体心立方结构、二维正方、六角、中心长方和斜方晶格结构的电子总状态密度. 图

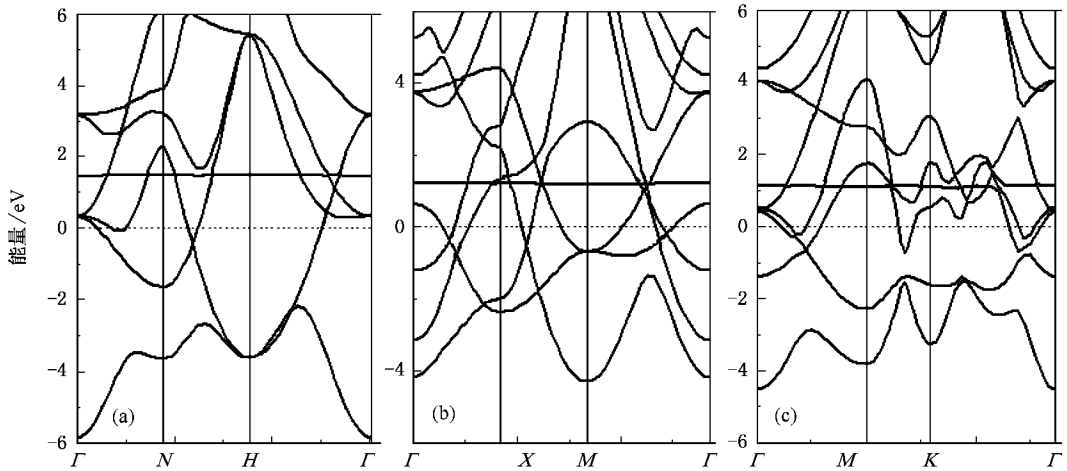


图 4 Nb 各结构的能带图 (a)体结构 (b)二维正方晶格 (c)二维六角晶格

5 显示,各结构在费米能级处的态密度均不为零,表现出金属性,与能带图的结果相印证,即费米能级处都有能带通过.由图还可见,二维正方晶格结构的态密度外形与体心立方结构相比变化不大,而二维六角、斜方和中心长方结构的态密度与体结构相比就有了较大的不同,主要体现为费米能级处电子态密度的下降,以及在能量高于费米能级 1.2 eV 处的态密度出现了尖锐的峰.斜方和中心长方晶格结构的峰则更加明显,这些峰主要是 Nb d 电子的贡献.各结构在费米能级处的电子态密度的数值见表 2,从表可见,二维斜方和中心长方晶格结构在费米能级处具有最小的态密度值,这与这两种结构是最稳定的结构相一致.

1.42 降到约 1.26 states/eV·atom).同时,从费米能级附近的电子数目(表现为曲线下方包围的面积)来看,二维斜方和中心长方结构与六角结构相比有更多的电子填到费米能级以下的部分,这使得系统的能量降低.这也正是由于 Jahn-Teller 效应,部分解除了六角结构的能带简并性,从而出现了两种对称性较低的稳定的斜方和中心长方结构.可以说,两种稳定的结构都是六角结构畸变的结果,它们靠近出现在六角结构的两边(γ 沿着大于和小于 60° 的方向畸变).类似的情况在已经计算过的 Nb 一维原子链中也出现过^[5].

表 2 Nb 各结构的费米能级处的电子态密度 (states/eV·atom)

结构	斜方	中心长方	正方	六角	Nb 体结构
DOS(E_F)	1.26	1.27	1.69	1.42	1.53

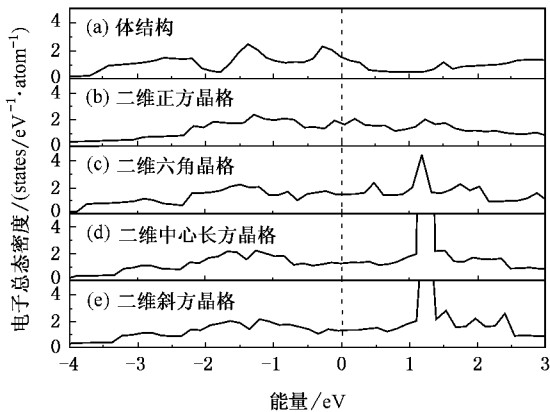


图 5 Nb 各结构的电子总态密度 TDOS 图

二维六角、斜方和中心长方结构态密度的进一步比较见图 6.从图可见,斜方和中心长方结构费米能级处的电子态密度与六角结构相比都降低了(从

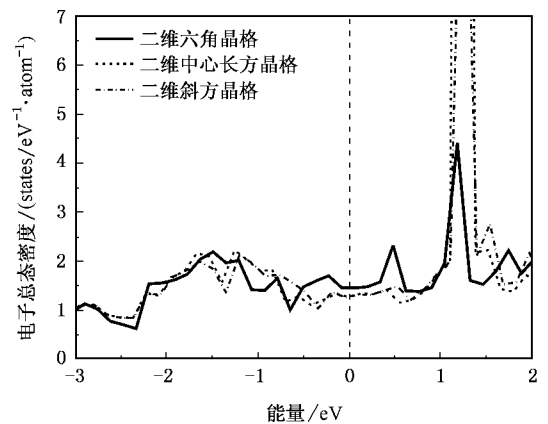


图 6 Nb 二维斜方、中心长方和六角结构的电子总态密度

4. 结 论

综上所述,我们使用基于密度泛函理论的 VASP 程序包,对 Nb 原子薄片的所有二维结构的几何和电子结构性质进行了计算.金属三维体材料倾向于形成对称性较高的六角密堆积和面心立方结构,而我们对二维情况的计算表明,由于 Jahn-Teller 效应,

在二维情况下最稳定的结构不再是对称性较高的六角晶格结构,而是偏离到对称性较差的斜方和中心长方晶格结构,畸变比较明显,键角变化较大.Nb 原子形成的二维正方、六角晶格是不稳定的结构,不能形成长方晶格结构.本文的研究表明,Jahn-Teller 效应在金属的二维原子薄片中表现得比较明显,这些结果对理解真实的过渡金属表面,为新材料的设计、合成和纳米器件的开发和制造提供了新信息.

- [1] Boettger J C,Trickey S B 1989 *J. Phys : Condens . Matter* **1** 4323
 [2] Springborg M 2000 *J. Phys : Condens . Matter* **12** 9869
 [3] Wang G C ,Yuan J M 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 4 (in Chinese) [王贵春、袁建民 2003 物理学报 **52** 4]
 [4] De Maria L ,Springborg M 2000 *Chem . Phys . Lett .* **323** 293
 [5] Shen H X , Cai N L , Wen Y H , Zhu Z Z 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 11 (in Chinese) [沈汉鑫、蔡娜丽、文玉华、朱梓忠 2005 物理学报 **54** 11]
 [6] Kresse G ,Hafner J 1993 *Phys . Rev . B* **47** 558
 [7] Kresse G ,Furtmuller J 1996 *Phys . Rev . B* **54** 11169
 [8] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys . Rev . B* **13** 5188
 [9] Blöchl P E ,Jepsen O ,Andersen O K 1994 *Phys . Rev . B* **49** 16223
 [10] Perdew J ,Wang Y 1992 *Phys . Rev . B* **46** 6671
 [11] Straumanis M E ,Zyszczyński S 1970 *J. Appl . Crystallogr .* **3** 1
 [12] Hoffmann R 1996 *Solids and Surfaces* (Publishing Co. of Chem. Industry , China) p95 [霍夫曼 R 1996 固体与表面(化学工业出版社) p95]

Jahn-Teller effect in the Nb planar atomic sheet^{*}

Chen Lu-Zhuo^{1,2)} Wang Xiao-Chun¹⁾ Wen Yu-Hua¹⁾ Zhu Zi-Zhong^{1)†}

¹ *Department of Physics , and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)*

² *Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)*

(Received 28 July 2006 ; revised manuscript received 13 October 2006)

Abstract

The structural stability and electronic structures of Nb planar atomic sheets are studied by employing first-principles plane wave pseudopotential method based on the density functional theory. The calculations for all the 2-dimensional lattice structures show that , as a result of Jahn-Teller effect , the high-symmetry square and hexagonal two-dimensional structures are metastable. The most stable structures are the low-symmetry oblique and centered rectangular structures , which are the distorted structures of the hexagonal 2-D structure due to Jahn-Teller effect. The 2-D rectangular structure of Nb atomic sheet can not be formed. The relative structural stabilities , the electronic energy bands and the density of states are discussed based on the *ab initio* calculations and the Jahn-Teller effect.

Keywords : Nb atomic sheet , Jahn-Teller effect , electronic structures , *ab initio* calculations

PACC : 7320D , 6820 , 7115A , 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374076).

† E-mail : zzhu@xmu.edu.cn