

# Se, Te 纳米线系统的结构稳定性研究\*

杨 炯 张文清†

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2006 年 9 月 4 日收到, 2006 年 12 月 6 日收到修改稿)

采用第一性原理计算及经验方法研究了 Se, Te 纳米线的结构稳定性. Se 与 Te 的晶体是由三角 Se, Te 原子链构成并且链间相互作用相对较弱. 小直径的纳米线 ( $< 30 \text{ \AA}$ ) 进行了第一性原理计算; 同时对于大直径的纳米线, 采用了一种只考虑了链间相互作用的经验方法. 六边形截面的构型比其他各种结构都要稳定, 虽然在原子链数目的限制下无法保证其为正六边形. 该结论与被广泛接受的 Se, Te 纳米线的六边形稳定结构相一致.

关键词: 第一性原理, 纳米线, 硒, 碲

PACC: 6146, 6155, 7115M

## 1. 引 言

纳米线由于其一维结构所带来的特殊的电学和光学等方面的性质, 具有重要的研究价值<sup>[1-3]</sup>. 但是在纳米线的理论研究中, 由于原子之间的成键方式及相互作用的复杂性, 难以遍取所有可能的构型,

一般是从体相的经典结构出发讨论<sup>[4-7]</sup>. 但是有这样一类纳米线, 只在原子链的内部有强的原子间相互作用, 而在原子链之间就弱很多, 其整体结构可以认为是由原子链堆砌而成的. 三角 Se 与 Te 的晶体就可以明显区分出链间部分与链内部分, 其晶体中原子的排布方式见图 1(a)(b), 是一种典型的线状结构.

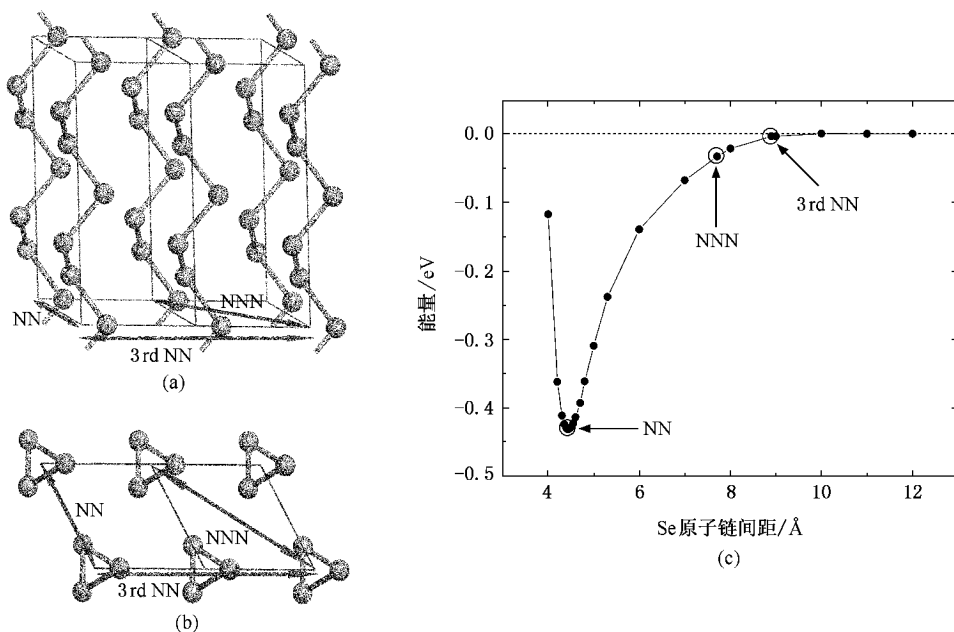


图 1 (a) 晶体 Se 的结构示意图(侧面); (b) 晶体 Se 的结构示意图(顶部); (c) Se 原子链之间距离与能量的变化关系

\* 国家自然科学基金(批准号 50672118)资助的课题.

† E-mail: wqzhang@mail.sic.ac.cn

本文以 Se, Te 的一维纳米线为例, 研究原子链堆砌的纳米线的几何结构问题. 当给定原子数目后, 我们对于可能存在的最稳定构型进行第一性原理计算, 找出其中能量最低的一个, 并与基于原子链间相互作用势的方法得到的结果进行比较, 随后推广到相当数量的纳米线结构的稳定性研究中. 我们发现, 对于本文研究的纳米线结构来说, 采取正六边形, 或者接近于正六边形的变形六边形构型, 往往具有特殊的稳定性, 可以说是这种纳米线的幻数结构. 此外, 当原子数目非常小时, 有一些特殊的稳定性因素, 文章中也给予了讨论.

## 2. 研究方法

具体的第一性原理计算采用基于密度泛函理论<sup>[8,9]</sup>的 Vienna ab initio simulation program (VASP)<sup>[10,11]</sup>. 处理交换关联势的方法为广域梯度近似<sup>[12]</sup>, 同时用 Vanderbilt 的超软<sup>[13,14]</sup>赝势方法来处理 Se 与 Te 中核及芯电子与外层价电子间的相互作用. 对于 Se 与 Te, 能量截断分别为 202 eV 和 148 eV. 电子结构计算的收敛条件为  $5 \times 10^{-5}$  eV, 弛豫时每个原子上的受力要小于 0.05 eV/Å. 布里渊区  $K$  点的选取采用的是 Monkhorst-Pack<sup>[15]</sup>方法, 所有纳米线的超原胞布里渊区均使用  $2 \times 2 \times 4$  的  $K$  点网格. 纳米线所在的超原胞包含了足够的真空距离来保证纳米线之间没有相互作用.

表 1 列出了第一性原理计算得到的 Se, Te 体相平衡结构的体积  $\Omega$ , 晶格的  $c/a$ , 及原子在  $a, b$  方向上的位置与  $a, b$  的比值  $u$ , 并与实验值及其他的计算结果进行比较. 从中可以看到, 计算结果与文献中的理论与实验结果很接近. 这证明了所采用的赝势及能量截断等参数的合理性.

表 1 体相 Se, Te 的平衡结构计算结果

		$\Omega/\text{Å}^3$	$c/a$	$u$	$\theta(^{\circ})$
Se	本文	28.87	1.135	0.2235	103.46
	文献	22.40 <sup>a)</sup>	1.236	0.248	100.32
		23.16 <sup>b)</sup>	1.30	0.259	103.0
		29.11 <sup>c)</sup>	1.14	0.224	103.4
	实验	27.26 <sup>d)</sup>	1.134	0.225	105.4
Te	本文	35.05	1.319	0.2689	101.94
	文献	31.73 <sup>b)</sup>	1.38	0.291	100.0
		36.11 <sup>c)</sup>	1.31	0.269	101.0
	实验	33.74 <sup>d)</sup>	1.33	0.264	103.0

a)文献 [6], b)文献 [7], c)文献 [18], d)文献 [19].

在由原子链堆积而成的纳米线结构中, 我们把

每一根原子链看成一个整体; 最近邻链间相互作用是决定体系稳定性的最重要因素. 图 1(c)中计算了单根 Se 原子链随着链间距增大的能量变化, 计算中孤立的原子链的能量被设为 0, 图中的三个圈分别代表了 Se 原子链间由近及远的三种近邻距离(即图 1(a)(b)中的 NN, NNN, 3rd NN)的相对能量. 从图 1(c)中可以看到, 当原子链之间的距离取最近邻时, 体系的能量绝对值比次近邻距离及更远距离大得多, 因此在形成纳米线后可以只考虑最近邻链之间的相互作用而忽略其他形式的链间相互作用. 此外, 当 Se 原子链之间的距离大于 12 Å 时, 可以看到链之间的相互作用能已经趋近于 0, 所以 Se 的纳米线系统的真空距离就取 12 Å. 同样, Te 也进行了类似的计算, 其真空距离为 14.5 Å.

接下来我们考查一下单一原子链的整体性. 孤立的 Se 原子链在弛豫的情况下, 链中 Se 原子之间的键长从原来体结构时的 2.41 Å 变成了 2.36 Å, 键角变成了 104.3°. 结果是合理的, 因为纳米系统中表面原子之间化学键收缩是一个很常见的现象<sup>[20]</sup>. 弛豫带来的变化幅度相对很小, 原子链的链状结构并没有被破坏. 当原子链的数目增多后, 每根链的结构相对于体的变化会更加小. 在 Te 的计算中, 存在着同样的现象. 因此, 我们可以将以三角 Se 和 Te 为基础的纳米线结构看成是若干原子链简单堆砌的结果.

当原子链的相对位置与体相不同时, 结构通常是不稳定的. 图 2 给出了两根孤立原子链“头碰头”和四根孤立原子链组成一个正方形的构型示意图. 当系统中原子链不取体相方式排布时, 弛豫后链会发生旋转, 间距也会加大, 而相应的体相站位构型弛豫前后变化相当小. “头碰头”的情况下, 每根链有 0.036 eV 的能量上升, 而另一种正方形情况, 能量上升的幅度为每根链 0.049 eV. 原子链并非真正意义上的二维质点, 它们之间的相互作用力具有方向性, 如在 Se 和 Te 的情况中, 由于 Peierls 畸变<sup>[21]</sup>的影响, 每个原子存在着 4 长 2 短并成一定角度的 6 根化学键. 非体相的排布方式无疑会破坏原子链之间这种相互作用关系, 导致体系能量的升高.

当纳米线的原子链数  $n$  比较小时( $n \leq 27$ ), 我们通过第一性原理计算对可能的稳定构型进行系统的计算, 并结合基于原子链间相互作用的经验方法研究稳定结构的变化规律. 第一性原理计算时对于 Se 纳米线我们同时考虑了弛豫与非弛豫的情况, 而 Te 纳米线没有做弛豫, 作为一个检验与对比. 当  $n$

很大时 , 我们通过经验方法对于可能存在的稳定结构做一个预测 .

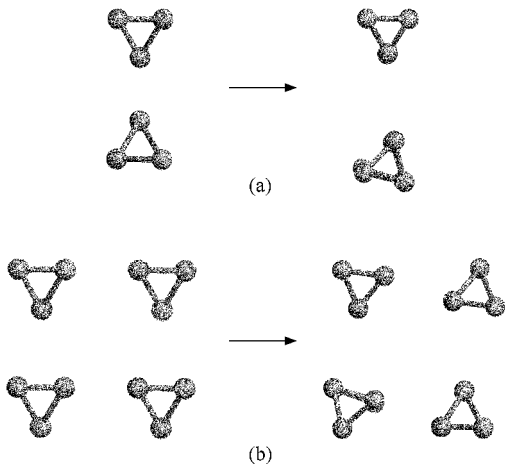


图 2 ( a ) 两链 ‘ 头碰头 ’ 时弛豫前后的变化 ( b ) 四链组成一正方形是弛豫前后的变化

### 3. 结果与讨论

图 3 列出了经过第一性原理计算得到的每个原子链数  $n$  下最稳定的构型( 在同样的原子链数  $n$  的情况下 , Se 和 Te 得到同样的结果 , 且弛豫与否也并不影响整体变化趋势 . 带 \* 的  $n = 10$  和  $20$  这两种情况的稳定结构用 NN 方法检验后发现并非最近邻数最多 , 对应的最多近邻数的结构列在了稳定构型的右边 ). 当  $n$  给定后 , 弛豫和不弛豫的 Se 及不弛豫的 Te 都给出了同样结构的最稳定构型 . 这说明在由原子链组成的纳米线系统中 , 构型本身的影响要超过元素种类及弛豫带来的变化 . 通过与经验方法结果的对比 , 在绝大多数情况下 , 原子链最近邻对数最大的构型就是最稳定的构型 , 只有  $n = 10$  和  $20$  这两种情况例外 . 从图 3 中可以看到 , 在这些  $n$  值比较小的纳米线中间 , 最稳定结构变化比较多样 , 但是总体上 , 是向着六边形结构变化的 : 在  $n \leq 10$  时 , 结构变化上没有明显的规律 ; 当  $n$  处于 10 到 22 之间时 , 是五边形和六边形构型交替出现 ; 在 22 之后 , 只有六边形结构是最稳定的 . 此外 , 在所有计算了的构型中 , 包含五配位原子链的凹多边形结构 , 都是能量不太稳定的 .

为了比较不同  $n$  之间构型的相对稳定性 , 引入总能量的二阶差分  $\Delta E$  , 其定义为

$$\Delta E(n) = 2E(n) - E(n - 1) - E(n + 1),$$

其中  $E(n)$  即为图 3 中链数  $n$  的最稳定构型的系统

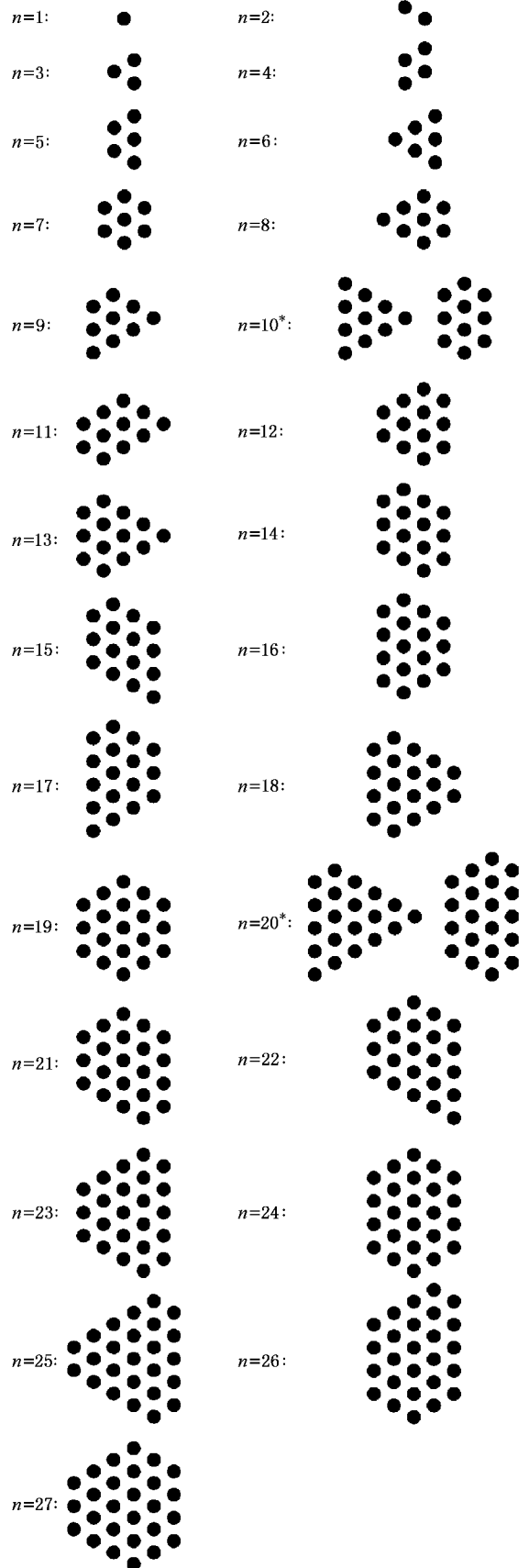


图 3 由第一性原理计算得到的 1—27 根原子链最稳定构型的简图

总能量.  $\Delta E(n)$ 反映了 $(n-1)$ 根链的稳定构型与 $(n+1)$ 根链的稳定构型结合生成 $n$ 根链构型的能量变化. 当 $\Delta E(n) < 0$ 时,说明 $n$ 根链的组成的纳米线相对其相邻链数的纳米线来说是稳定的.

图4(a)(b)给出了经过第一性原理计算的 $Se$ ,  $Te$ 纳米线系统的 $\Delta E$ 与原子链数 $n$ 的关系.  $Se$ 列出了弛豫与非弛豫的两条曲线,  $Te$ 只有非弛豫的曲线. 在 $\Delta E$ 曲线上处于“谷底”的那些点是相对稳定的构型. 从形状来看,几条计算曲线趋势比较相近,仅个别点有出入. 弛豫与否依然对结果没有什么太大影响. 当 $n \leq 10$ 时,三角形结构显示出很强的稳定性,如 $n=3, 6, 10$ . 特别是 $n=10$ 的时候,构型并非最近邻原子链对数目最多,依然显示出相对稳定的性质. 同时由于 $n=6$ 的特殊稳定性,使得原本预期会很稳定的 $n=7$ 这个正六边形构型并没有显现出来. 当 $n$ 增大后,所有相对稳定的结构均为与正六边形偏离不远的六边形. 五边形构型,虽然在相同 $n$ 的情况下比其他的结构稳定,但是与相邻链的六边形比起来,其稳定性就要差一些. 简而言之,从

第一性原理的计算中我们得到:当 $n$ 较小时,三角形结构稳定;当 $n$ 大于10时,稳定的构型均为六边形结构.

我们把 $n$ 根链的最近邻原子链对的个数作为经验方法的 $E(n)$ ,进行类似二阶差分的计算,得到图4(c)中的曲线. 在 $n \leq 10$ 时,NN方法无法预测出几个三角形的特殊稳定性,显然此时是由其他的稳定因素决定的;当 $n > 10$ 时,虽然在不太稳定的结构中,与计算结果有一些出入,但是对于稳定的结构,经验方法得到了同样的结论,即稳定结构均为那些六边形构型,并与正六边形相差不远,在图4中用竖线标识出来. 此外,我们还将次近邻数目也考虑了进来,不过由于那些在 $\Delta NN$ 曲线中稳定的 $n$ 的构型是唯一的,考虑次近邻链相互作用不影响最后的稳定结构.

接下来我们将经验方法用于具有相当数量原子链的纳米线结构的预测中,这也是第一性原理计算无法做到的. 我们把用经验方法得到的 $\Delta E(n)$ 曲线推广到了 $n=331$ ,部分结果见表2.

表2 基于原子链相互作用的经验方法在较多原子链数目 $n$ 下的应用结果

$n$	构型示意图	$n$	构型示意图	$n$	构型示意图
...	—	...	—	...	—
56		161		271	
57	—	162	—	272	—
58-60	—	163-168	—	273-279	—
61		169		280	
62	—	170	—	281	—
63-64	—	171-175	—	282-289	—
65		176		290	
...	—	...	—	...	—

一共取了三段数据(i) 56—65,代表100以内的情况;(ii) 161—176,代表100—200之间的情况;(iii) 271—290,代表200—300之间的情况.

从表 2 中可以发现明显的规律性: 系统每经过一定链数的累积就达到一个稳定结构, 每两个稳定构型间的链数之差基本呈现出一个缓慢上升的趋势, 在  $n < 100$  时差不多是 4—6 个链数增加后就达到一个稳定结构, 100—200 之间是 6—8 个, 200 以上则是 10 个左右. 它们都十分接近于正六边形的结构, 虽然大部分情况下由于  $n$  有限而无法达到真正的正六边形.

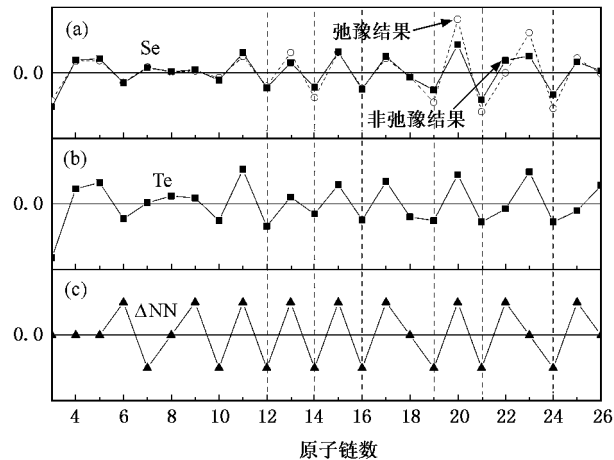


图 4 Se, Te 及经验方法的  $\Delta E$  曲线 (Se 计算了弛豫 (空心虚线) 与非弛豫 (实心黑线) 两种情况, Te 只计算了非弛豫情况. 竖线代表了  $n > 10$  时的稳定构型)

纳米体系一般倾向于生成表面积小、堆积紧密的结构, 本文中的纳米线系统也不例外. 体相三角 Se 结构的空群是  $P3_121$ , 当把每一个原子链简化为一个质点后, 三角 Se 的结构就成为了一个最小单元为  $120^\circ$  角菱形的平面点阵. 在原子链数, 也就是点阵的点数有限的情况下, 理论上可以有各种各样的多边形结构. 但是其中, 六边形结构是表面积最小、堆积最紧密、对称性最高的. 这是由它们的体相结构的特点所决定的. 小系统时, 从一个六边形结构变成下一个六边形所需要增加的链数较少, 因此在第一性原理计算的小系统下, 稳定的六边形结构出现得比较频繁, 二阶差分曲线振荡较大. 当  $n$  加大后, 形成一个六边形结构所需要增加的链数加大, 这就说明了为什么稳定结构之间的间隔如表 2 中所示有一个加大的趋势.

总之, 通过基于原子间势的经验方法, 我们很好地重复了第一性原理计算时得到的结论, 那就是在三角 Se 结构的纳米线中, 稳定的构型均为规则或者不规则的六边形结构. 同时, 将该方法做一推广, 在大系统下得到了同样的结论, 显示为这样一种结构

的普适情况.

不可否认, 第一性原理计算及经验方法得到的构型是热力学上最稳定的, 但并非就是实验上一定能做到的. 从目前得到的实验结果来看<sup>[22-26]</sup>, 可以发现 Se 与 Te 倾向于生成一维的纳米结构, 有纳米带、纳米棒、纳米管, 当生长条件控制得好时, 可以长出截面是六边形的纳米线结构. 实验中能得到的结构往往与复杂的反应机理及实验条件有密切关系, 这也是纳米材料形貌研究的主要内容. 影响结构的一个动力学上的因素就是亚稳态的存在, 即系统倾向于生成许多小的稳态结构单元, 由此来构成纳米结构而不是从一个原子或者一根原子链出发严格地形成热力学最稳定的结构. 在文章中得到的稳定的六边形纳米线, 就可能是更粗纳米线的结构单元.

在第一性原理计算的部分,  $n = 3, 6, 10$  这三个三角形结构的强稳定性显得非常特别. 这说明影响这种类型纳米线稳定的因素并非单一的链间相互作用, 而是有一定复杂性. 在很小的系统中, 表面原子链所占的比重相当大, 表面效应明显, 极大地影响了稳定性. 这其中有所谓“边角竞争”的效应. 当  $n$  小时, 在表面形成一个  $60^\circ$  的顶角, 即二配位原子链, 就能减少两个  $120^\circ$  的顶角, 即三配位原子链. 从非弛豫 Se 棒的受力上来看, 在  $n = 6$  和 7 这两种情况下, 二配和三配位的链, 即所谓角链, 其受力基本相当, 而比四配位的链受力要明显地大. 从这个意义上讲, 形成越少角链的构型越稳定. 这同样能解释为什么含有五配位原子链的构型始终是不稳定的, 因为形成一个五配位链, 就肯定要多形成两个三配位角链, 使得能量升高. 但是当  $n$  增大后, 表面链的比例不断减小, 表面效应的影响相应地不断减弱, 系统就倾向于形成最紧凑的构型. 也就是说, 在  $n$  大的时候, 稳定性的影响从多因素共存转向单一因素突出, 此时我们的经验方法给出的结果就开始合理了. 而那些由于“边角竞争”等因素使得非六边形构型为稳定结构的现象也只会存在于小系统内.

## 4. 结 论

本文通过第一性原理计算和一种基于原子链间相互作用势的经验方法来处理一类原子链间仅有弱相互作用的纳米线系统, 文章以三角 Se 和 Te 形成的纳米线为例进行说明. 该方法把每根原子链近似地看成一个只与相邻原子链有相互作用的质点, 以

统计相邻质点间的相互作用的对数来寻找体系可能存在的稳定结构. 这样的假设简化了很多物理问题, 我们先对其合理性进行一个检验, 接着, 我们对原子链数目不是太大的系统进行了第一性原理计算, 得到如下结论: 当原子链数  $n > 10$  时, Se, Te 纳米线系统中相对稳定的构型均采用六边形结构. 然后, 利用经验方法证实了这个六边形稳定的结论. 当将该方法推广到原子链数  $n$  相当大的时候, 系统的六边形稳定性规律更加地明显, 始终是以一个接近或者等于正六边形的结构做为二阶差分曲线上的稳定点.

本文中研究的纳米线的结构特点就是原子链内部化学键饱和, 链间相互作用相对很弱. 文章采用的方法就是根据这样一个特点, 来得到体系最密堆积的构型. 在 Se, Te 的纳米线体系中, 由于其体相的结构和对称性, 决定了正六边形结构是它们的表面积最小、堆积最紧密的结构. 对于其他一些类似的堆积型纳米线系统, 用文中所述的经验方法同样可以快速地找到系统最紧密堆积的稳定结构.

感谢中科院计算机网络信息中心超级计算中心及上海超级计算中心提供的计算资源.

- [ 1 ] Law M, Goldberger J, Yang P D 2004 *Annu. Rev. Mater. Res.* **34** 83
- [ 2 ] Yuan S J, Zhou S M, Lu M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 891 ( in Chinese ) [ 袁淑娟、周仕明、鹿 牧 2006 物理学报 **55** 891 ]
- [ 3 ] Tang W H, Fu X L, Zhang Z Y, Li L H 2006 *Chin. Phys.* **15** 773
- [ 4 ] Xu C, Cao J, Gao C Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **8** 4225 ( in Chinese ) [ 徐 灿、曹 娟、高晨阳 2006 物理学报 **8** 4225 ]
- [ 5 ] Wang G C, Yuan J M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 970 ( in Chinese ) [ 王贵春、袁建民 2003 物理学报 **52** 970 ]
- [ 6 ] Barnard A S, Russo S P, Snook I K 2003 *Nano Lett.* **3** 10
- [ 7 ] Rurali R, Lorente N 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 026805
- [ 8 ] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [ 9 ] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [ 10 ] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 11 ] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** R558
- [ 12 ] Perdew J P 1991 *Electronic Structure of Solids '91* ( Akademie Verlag, Berlin )
- [ 13 ] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** R7892
- [ 14 ] Kresse G, Hafner J 1994 *J. Phys: Condens. Matter* **6** 8245
- [ 15 ] Monkhorst H, Pack J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 16 ] Vanderbilt D, Joannopoulos J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 6296
- [ 17 ] Kresse G, Furthmüller J, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13181
- [ 18 ] McCann D R, Cartz L 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 4473
- [ 19 ] Lingelbach G W W, Stuke J, Trenschi J 1972 *Phys. Rev. B* **5** 243
- [ 20 ] Barnard A S, Russo S P, Snook I K 2003 *Nano Lett.* **3** 1323
- [ 21 ] Decker A, Landrum G A, Dronskowski R 2002 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** 295
- [ 22 ] Mohanty P, Kang T, Kim B, Park J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 791
- [ 23 ] Mo M, Zeng J, Liu X, Yu W, Zhang S, Qian Y 2002 *Adv. Mater.* **14** 1658
- [ 24 ] Cao X B, Xie Y, Zhang S Y, Li F Q 2004 *Adv. Mater.* **16** 649
- [ 25 ] Gautam U K, Nath M, Rao C N R 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 2845
- [ 26 ] Lu J, Xie Y, Xu F, Zhu L Y 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2755

# Structural stability of Se and Te nanowires<sup>\*</sup>

Yang Jiong Zhang Wen-Qing<sup>†</sup>

( *State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure , Shanghai Institute of Ceramics ,  
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China* )

( Received 4 September 2006 ; revised manuscript received 6 December 2006 )

## Abstract

Structural stability for selenium and tellurium nanowires is studied by combining first-principles method and empirical approach. This is an interesting topic due to the fact that the Se and Te crystals are composed of triangular Se and Te chains and that the chain-chain interaction is relatively weak. Nanowires of small diameters (  $< 30 \text{ \AA}$  ) are studied by first-principles calculations. Meanwhile , an empirical method that considers only the interaction between chains is also proposed in order to study the nanowires of larger diameters. The nanowires with hexagonal cross section are more stable , though the hexagon is not always perfect in shape due to the limitation of chain number. This result agrees with the widely accepted stable structures of selenium and tellurium nanowires .

**Keywords** : first-principles , nanowire , selenium , tellurium

**PACC** : 6146 , 6155 , 7115M

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50672118 ).

<sup>†</sup> E-mail : wqzhang@mail.sic.ac.cn