

Cu 低维体系的结构和电子性质^{*}

王贵春 袁建民

(国防科技大学应用物理系, 长沙 410073)

(2002 年 3 月 3 日收到, 2002 年 9 月 9 日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 选择 generalized gradient approximation(缩写为 GGA)交换作用势, 使用自洽场全势的线性缀加平面波方法, 计算了 Cu 原子组成的 5 种不同体系, 包括面心立方晶体, 两种原子面和两种原子链. 结果显示, 平面正六边形晶格要比正方形晶格从能量上更加稳定, 原子最近邻距离稍长, 而平面锯齿形原子链与直线形原子链相比也有类似的计算结果. 计算还发现, 锯齿形原子链中的电子态密度表现异常, 能带出现间隙. 另外, 对比不同体系的态密度和结构, 分析了量子限制和原子构型对体系电子性质的影响.

关键词: 原子链, 电子结构, 平面波方法, 密度泛函理论

PACC: 7320D, 7360, 7115B, 7115M

1. 引言

一直以来低维体系都受到研究者的关注. 1989 年, Boettger 等^[1]系统的计算了第一族和第二族的金属原子组成的原子面, 其给出的态密度上显示出明显的二维特性, 另外还发现, 除了极个别元素外, 原子面中的最近邻原子距离都小于相应晶体中的距离. 在最近的文献^[2]中, 固体 Xe 组成的各种维度体系, 从二聚物(dimer)原子链到原子面和三维晶体, 得到了系统的计算, 并且对比了不同势函数对计算结果的影响.

与此同时, 实验方面也作了大量的工作. 在基底上生成单层或多层原子的技术已经很成熟, 由此引起了对于薄膜磁性研究的极度升温^[3-11]. 在此基础上实验室技术的进一步发展, 使得可以生成处于基底原子包围之中的单原子组成的长链^[12]. 现在对于这种孤岛原子链的研究已经引起了相当的兴趣^[13-15], 不过尚处于实验室阶段. 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之中的, 因而相应的实验效应必然与真实的低维体系区别很大. 而且由于这种体系的势场异常复杂, 相应的理论研究始终响应寥寥.

近年来由于量子计算和量子通讯研究的兴起,

促使寻找能够实际运用的量子通讯材料. 而 1998 年在实验室里通过机械拉伸法在电极间成功制备出悬空的金原子链^[16, 17], 可以说是纳米科技发展中一个里程碑. 原子链持续存在了超过 $2\text{min}^{[17]}$, 长度至少为 4 个原子^[16]. 受到这一巨大实验技术进步的刺激, 很多理论工作者把视线移到了金属原子链的研究上. 通过第一原理计算, 发现金原子链应该呈现出一种平面的锯齿构形^[18](键角 60°), 而实际上很久以前这种锯齿结构就受到了关注^[19-21]. 文献^[22]用密度泛函理论计算了金属金(Au)、铜(Cu)、钾(K)和钙(Ca)的原子链. 计算发现对于所有这些金属, 上述的锯齿结构都要比简单的线结构从能量上更加稳定. 而对于 Au, 还存在一种键角为 131° 的锯齿形稳定结构. 另外发现, 对于金属 Au, Cu 和 K, 锯齿链的最近邻原子距离要大于简单原子线, 而 Ca 的情形则恰恰相反. Al 原子链具有相似的结构^[23], 最稳定的是等角锯齿构形, 同时也具有一种键角为 139° 的较为稳定的中间锯齿构形. 另外, 一种稳定性介于锯齿与简单线结构的梯子形(两条简单原子线并列)结构在计算中被发现.

然而上述的理论计算都仅仅只给出了各种金属原子链的结构, 对于因结构变化引起的电子性质的改变缺乏充分的讨论. 为此, 我们这里计算了金属 Cu 的原子链, 在得到其平衡时结构参量的同时, 计

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19974075 和 59971064)和国家杰出青年基金(批准号: 10025416)资助的课题.

算了原子的状态密度,得到了一些深层次的物理信息.为了进行对比,还计算了 Cu 的面心立方晶体和两种二维的原子平面.

2. 计算方法

在计算的过程中,我们选用维也纳工业大学编写的 WIEN97 计算软件包^[24],它是基于全势的线性缀加平面波方法(full-potential linearized augmented plane wave method 缩写为 FLAPW)编写的. FLAPW^[25]方法是计算固体电子性质的所谓“第一原理”方法,

它是在密度泛函理论(density functional theory 缩写为 DFT)和局域密度近似(local density approximation 缩写为 LDA)的框架内发展起来的^[25,26]. DFT 理论被广泛地应用于固体电子结构的计算^[27—29]. 在本文的计算中,电子间的交换相互作用选择的是(generalized gradient approximation 缩写为 GGA)模型交换势.

因为 WIEN97^[24]是被设计用来计算三维晶体的,对于低维系统就需要构造所谓的“超原胞(super-cell)”.就是通过将低维系统在空间中周期排列,形成形式上的三维体系,比如对于一条原子链,可以像图 1 构造它的超原胞.

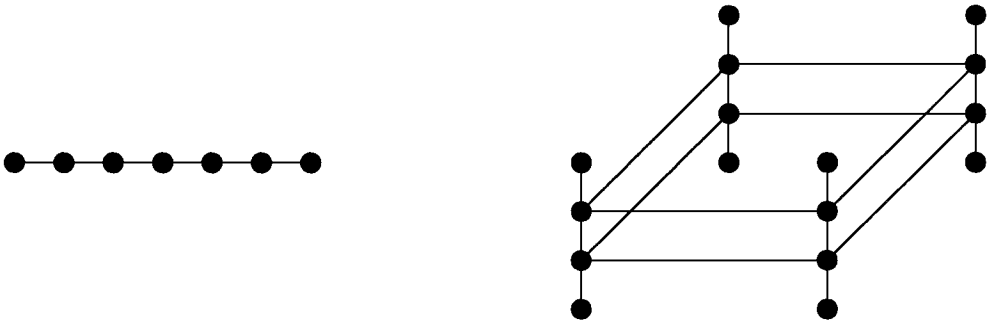


图 1 一维原子链和它的超原胞

3. 计算结果与分析

3.1. Cu 面心立方晶体的计算

为了与低维系统下做对比,另外想验证一下计算中选用 GGA 交换势的合理性,我们首先计算了 Cu 晶体(面心立方).在图 2 中给出了晶体中单个 Cu 原子能量随最近邻原子键长的改变情况.从图 2 中可以看出,晶体处于能量最低点的最近邻原子距离为 0.256nm,而实验值为 0.255nm^[30],可见与实验符合得很好,选用 GGA 势是合理的.

然后,又计算了晶体 Cu 中的电子态密度(density of states 缩写为 DOS),这里及以后选用的单位都是(states eV⁻¹)结果如图 3 所示.

3.2. Cu 二维原子平面的计算

对于二维的 Cu 原子平面,选取了两种不同的构形,如图 4 所示.一个是平面正方形晶格,也就是 Cu 面心立方晶体的(100)平面.另外还选取了平面中原子间最密的排列方式,即平面六边形晶格.在分别对这两种二维体系进行晶格弛豫以后,就可以得

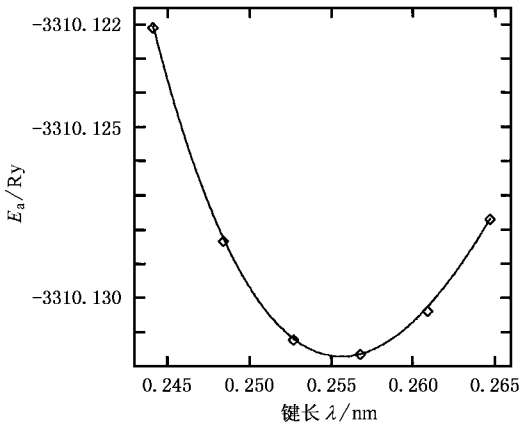


图 2 晶体中 Cu 原子能量 E_a 随最近邻键长 λ 的变化

到其基态能量和结构参量,如图 5 所示,正六边形晶格要比正方形晶格在能量上更加稳定,两者的最近邻原子距离分别为 0.246 和 0.24nm,密集排列构形的最近原子距离相比要大一些,而两者都明显小于面心立方晶体时的 0.256nm.

图 6 显示了两种不同结构中 Cu 电子的状态密度,因为 3p 及以下轨道电子的能量足够低,在计算中被包含在原子实中,在价电子能带的计算中只考

虑了 3d 4s 和 4p 轨道的电子 ,下面对原子链的计算也是如此.与图 3 对比 ,发现 3 种体系中 Cu 电子态密度(s 电子除外)的外形基本相似 ,但二维 Cu 原子面中的价带变窄 ,并向费米面移位.对照图 (7)还看出 ,价带边沿的态密度具有二维下自由电子的特征 ,尤其是 s 电子和 d 电子.而 p 电子的态密度却比三维晶格时有所降低.我们知道 ,能带的出现是由于在

晶格中电子比在单个原子中具有更大的活动范围 ,而对于二维的原子面 ,因为维度的降低导致电子的运动受到限制 相应的表现为能带的变窄.又二维系统中原子的近邻原子数目也比三维晶格减少 ,外场对电子的束缚变弱 ,使得电子能量普遍升高 ,能带向费米面发生移位 ,而价带低部的电子因为所受势场作用较弱 ,故而呈现二维量子限制下的自由电子特征.

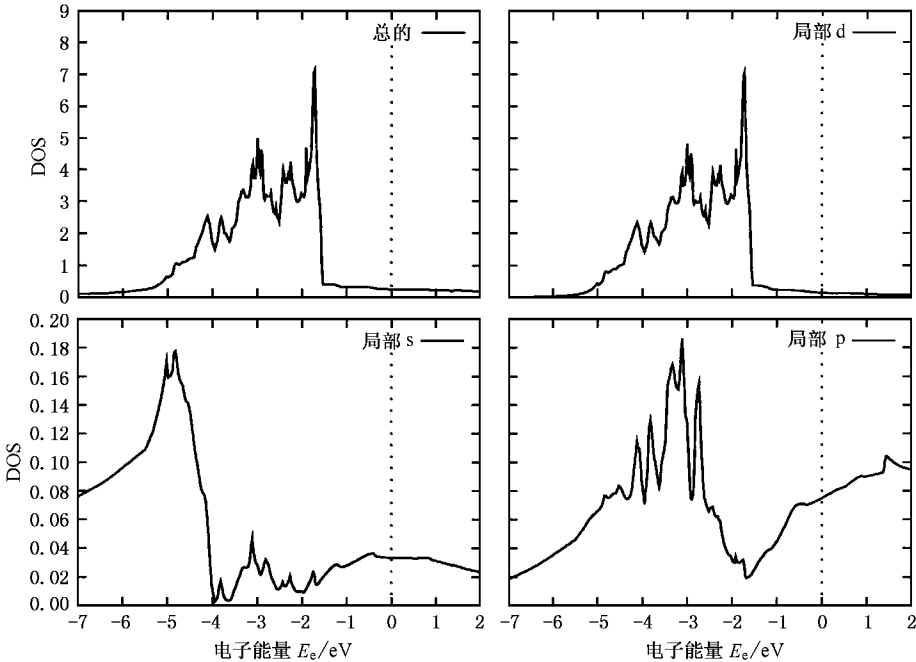


图 3 晶体 Cu 中的电子态密度 DOS

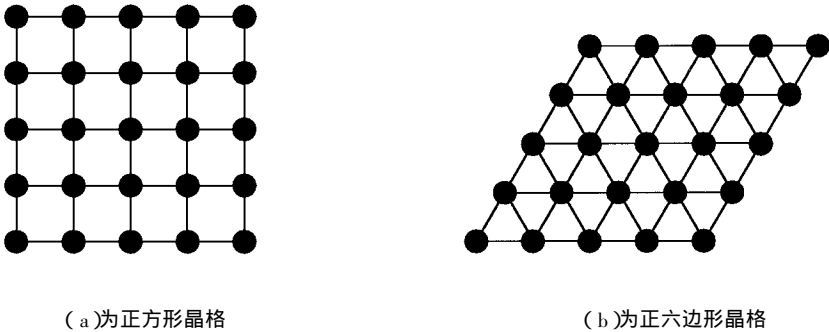


图 4 Cu 原子的两种二维平面晶格构形

即使同样是二维体系 ,不同的晶格构形其性质也有差异 ,图 6 清楚地呈现了这一点.正方形晶格中 Cu 原子的价带相比正六边形晶格而言要窄一点 ,同时也更靠近费米面 ,因而具有更高的能量 ,这恰好验证了晶格弛豫的结果(见图 5).这应该是因为正六边形晶格结构中原子的最近邻原子数目多于正方形结构 ,电子不那么“ 自由 ”所导致.另一点差异在于 ,

正方形结构的态密度外形基本上与面心立方结构没什么变化 ,而正六边形结构中 Cu 原子的电子态密度发生了一些分叉 ,甚至在 d 带和 s 带的顶部出现了明显的线形结构.正方形平面晶格实际上就是面心立方晶格的 100 面 ,它的原子具有与面心立方相同的最近邻原子分布 ,它们的态密度外形如此相同是在情理之中.正六边形结构的对称性发生了很大

变化,态密度外形改变很大(见图 4)。

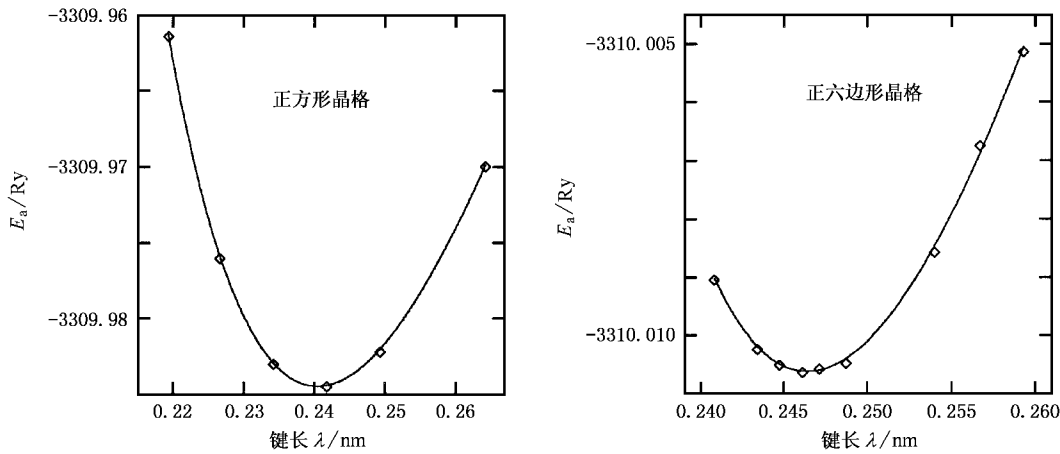


图5 两种平面晶格中 Cu 原子能量 E_a 随最近邻键长 λ 的变化

3.3. Cu 原子链的计算

在前面研究背景中已经提及,当前对一维无限长金属原子链的计算都发现锯齿形结构比直线结构更加稳定,为此我们选择金属 Cu,计算了 Cu 原子组成的这两种一维构形,其结构如图 8 所示。

首先对晶格进行弛豫,找到能量最低点,给出基态的结构参量,结果如图 9 所示。显然可以看出,锯齿形结构中 Cu 原子的能量要更低,与以前理论计算的结果一致^[18,22,23]。基态原子最近邻键长分别为:直线结构 0.254nm,锯齿形结构 0.255nm,后者稍大于前者,相差很小。而文献^[22]相应的结果为 0.225 和 0.234nm,与我们结果的差异应该是由选用不同的交换势函数导致,文献^[22]用的是 LDA,我们用的是 GGA,在下文中还要做进一步的分析。

然后,选取能量最低点的结构参量计算了两种原子链的电子状态密度,结果列在图 10 中。可以看出,对比三维晶体(图 3)和二维原子面(图 6)时的情形,直线形原子链中 Cu 原子价带变得更窄,更加靠近费米面,主带距费米能级只有 0.2eV 左右。这种能带变化趋势的发展是因为电子受到更多维度的量子限制(一维),原子周围的邻居更加变少(2 个最近邻)。正因如此,直线结构中的电子态密度表现出了非常强的一维自由电子态密度的特征(图 7),s 电子基本上是“完全自由”的。

同样是原子链,锯齿形结构的态密度显然与直线形有非常的差异。作为近似一维体系,因为量子限制的增加,锯齿形结构价带也比三维和二维情形变窄。不过它的能带并没有象直线原子链那样发生很

大的向费米面的移动,因为锯齿形结构中原子具有 4 个最近邻,等于四边形平面晶格的情况,所以能带距费米能级的距离与二维情况很相似。令人惊奇的是它的能带出现了一个间隙,处于 2.2—2.4eV 之间。在此带隙以下,态密度的外形比较平坦,并稍微像量子限制下的自由电子。而在此能带以上到高能自由电子区之间,态密度发生了很多的分叉,有些像一个个的离散能级,但其低部是连通的,s,p,d 电子都有这种表现。我们认为这段多分叉区域的形成与锯齿形结构本身的特点有关。如图 8 所示,锯齿形原子链实际上由两条直线形原子链平行错开排列而成,在此构形中电子倾向于在两条链中间的区域中运动,这样可以平衡其受到周围原子的库仑作用。电子的这种空间出现概率的不对称导致了其态密度的不均匀分布。出现的带隙也可能是两条单链的杂化带隙。另外还可以看到,锯齿形结构中 p 电子的表现与以前所有的情况完全不同,其态密度外形有些像 s 电子。这应该是因为 p 轨道处于最外层,受到原子间不对称的势场影响而表现 s 轨道的特性。

3.4. 一些问题的分析讨论

经过前面的计算,最后得到了所讨论的 5 种不同构形基态的原子最近邻距离,如表 1 所示。总体而言,二维结构比三维结构距离变短,一维结构又变得与三维时差不多。在同级维度中,摆列周密结构的距离要比排列松散的稍微长一点,这是与文献^[1,22]的计算结果相同。文献^[22]中认为锯齿形结构中原子的次近邻距离比直线结构短,从而导致锯齿结构的最近邻距离稍微拉长。这显然不足以解释二维结

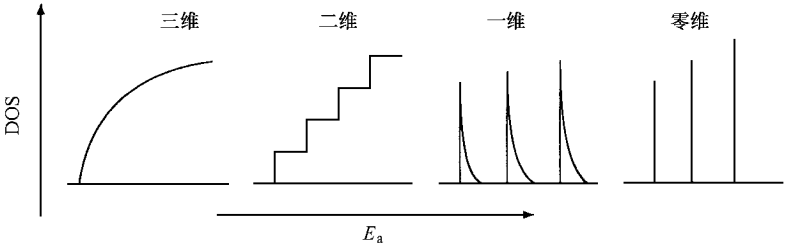


图 6 两种二维平面晶格中 Cu 原子的电子态密度 DOS

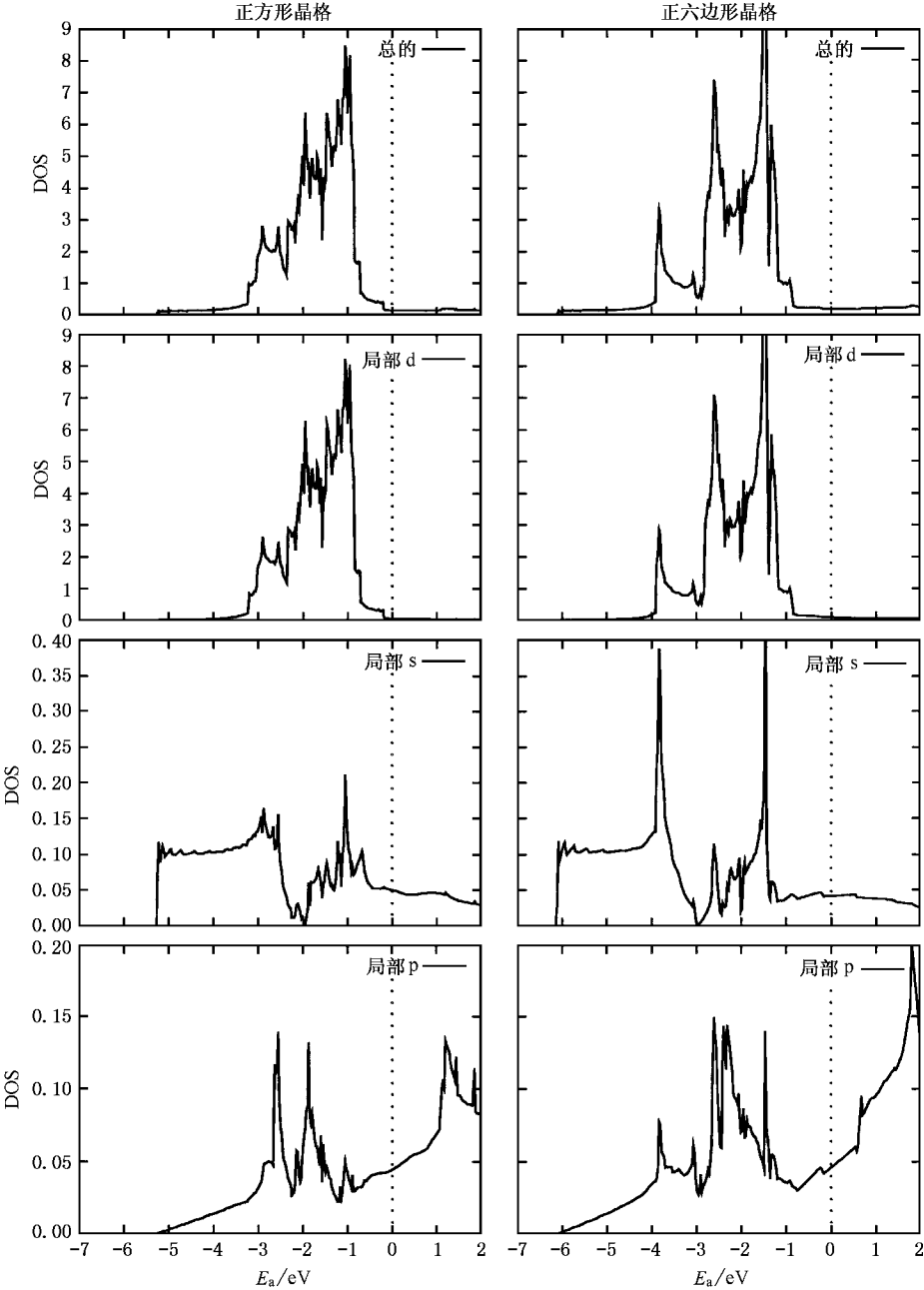


图 7 不同体系中自由电子的态密度形态^[31, 32],体现了典型的量子限制效应。二维情况下(例如量子阱)体现了一维的限制效应,一维的量子线(例如碳纳米管)体现了二维的限制效应,零维的量子点(例如纳米晶粒)体现了三维的限制效应。

构的结果 ,因为从正方形晶格过渡到正六边形晶格时 ,与次近邻原子的距离也变长了 .我们认为 ,二维晶格中原子数目相对于三维大大减少 ,使得原子受到的库仑斥力减弱 ,从而原子间距变小 .而一维结构中原子数目过少 ,使得其不足于承受太大的斥力 ,进

而原子间距变大 .在相同维度中 ,排列较为密集的结构原子受到库仑排斥作用显然强于相同间距下排列松散的结构 ,因而其原子间距要相对拉长 .实验测量金属 Xe 的二聚物原子间距与三维晶体时相当^[2] ,证实这种解释是有道理的 .



图 8 Cu 原子链的两种构形 直线结构(左)和键角 60°的锯齿形结构(右)

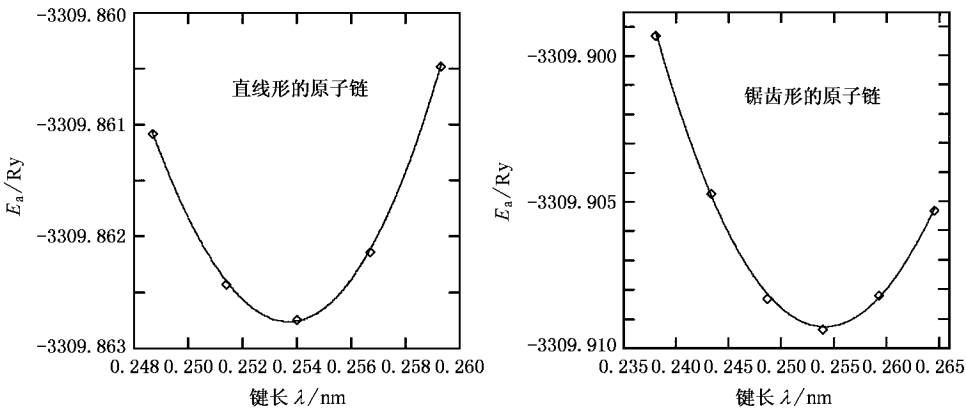


图 9 两种不同结构原子链中 Cu 原子能量 E_a 随最近邻键长 λ 的变化

表 1 5 种构形中最近邻原子距离及价电子数目

	面心立方晶格	正方形晶格	正六边形晶格	直线原子链	锯齿原子链
最近邻键长 λ/nm	0.256	0.24	0.246	0.254	0.255
s 轨道电子	0.528	0.461	0.515	0.460	0.475
p 轨道电子	0.471	0.174	0.257	0.056	0.134
d 轨道电子	9.319	9.254	9.254	9.430	9.350

另外 ,上面关于原子间距的结果还可以解释价电子的实际数目 .两种二维结构中原子的 d 轨道电子数目明显减少 ,是因为原子间距减小 ,导致 d 电子受其他原子影响变强 ,从而有更多的机会脱离轨道 .而直线原子链中原子间距大且原子邻居很少 ,从而导致了 d 轨道电子甚至比三维晶体还多 .表 1 还显示出 ,p 轨道电子数目随体系维度的降低而减少 ,随原子最近邻的减少而减少 .p 轨道在原子状态时是没有电子的 ,其中占据电子是量子限制减少的结果 ,我们得到的计算结果恰恰显示了这一趋势 .

4. 结 语

在本文中 ,我们使用 FLAPW 方法 ,选择 GGA 交换势计算了 Cu 原子组成的 5 种不同体系 .对每种结构都进行了晶格弛豫 ,得到能量最低点的低态 ,并计算了体系基态的电子态密度 .将面心立方晶体的计算结果与实验对比 ,发现符合得很好 ,从而表明用 GGA 势计算金属 Cu 的合理性 .

计算结果显示 ,锯齿形原子链比直线原子链在能量上更加稳定 ,与以前的理论计算结果相符 .平面

正六边形结构比正方形结构稳定.整体而言,高维度体系中的原子要比低维度时稳定.通过分析发现,体系的维度和其中原子近邻的数目对 Cu 原子的稳定性有很大影响.维度的降低意味着量子限制的增加,从而使得原子的能带变窄.而原子近邻的减少导致电子所受束缚的减弱,能带向费米面移动,相应的原子能量也会升高.

锯齿形原子链中的 Cu 电子空间出现概率不对称,使得其态密度出现很多分叉,并出现了能带间隙.

最后,我们分析了不同构型中原子间距的差别,认为因体系原子总个数和原子近邻数目不同,导致原子受到库仑排斥作用的强弱差别,进而决定了体系中原子间的距离.

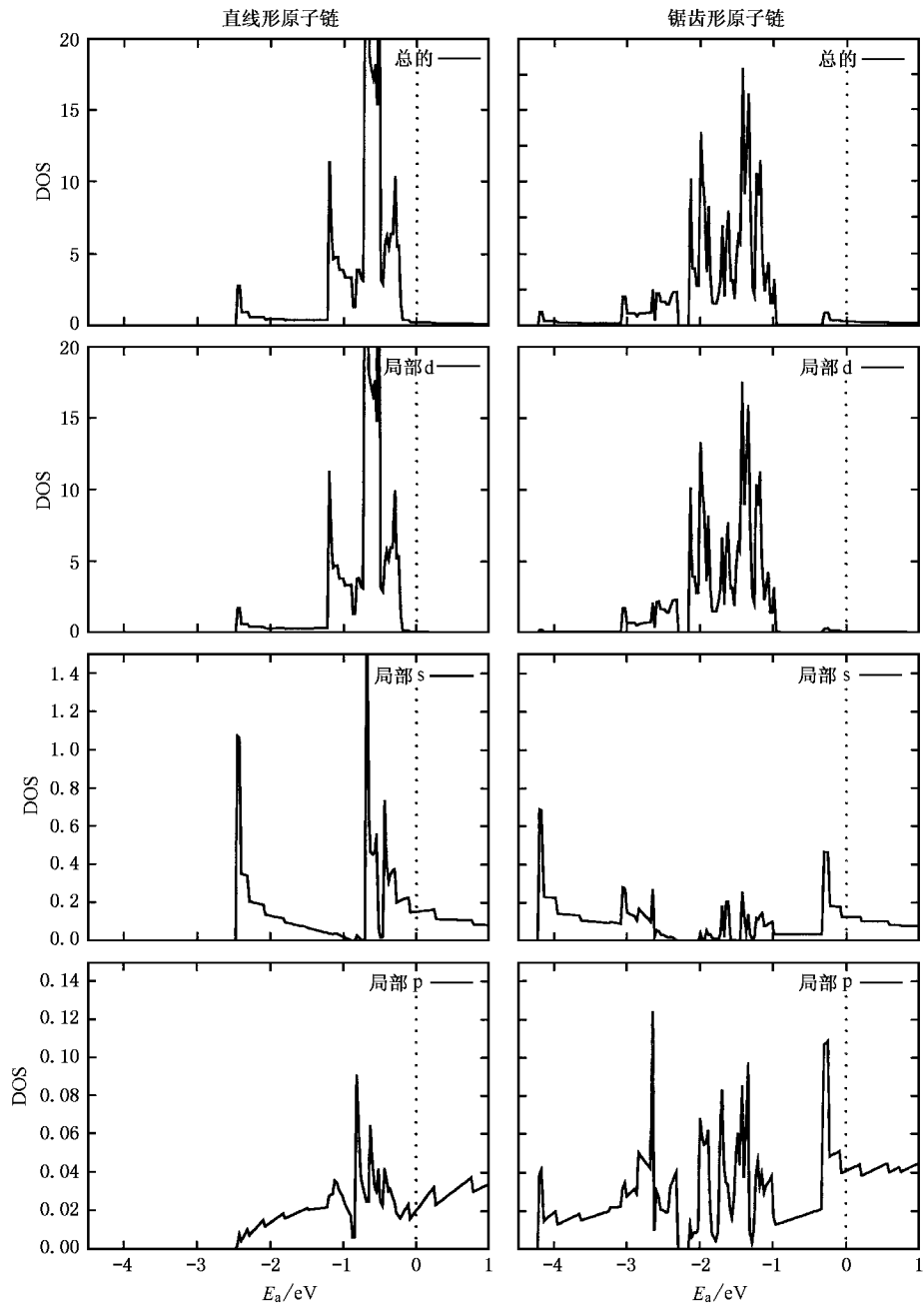


图 10 两种不同构形原子链中 Cu 原子的电子态密度 DOS

[1]

Boettger J C and Trickey S B 1989 *J. Phys :Condens . Matter* **1** 4323

[2]

Springborg M 2000 *J. Phys :Condens . Matter* **12** 9869

[3]

Grünberg P 2001 *J. Phys :Condens . Matter* **13** 7691

[4]

Guo G Y and Wang H H 2001 *Phys . Rev . B* **62** 5136

[5]

Shick A B *et al* 2000 *Phys . Rev . B* **61** R9213

[6]

Bihlmayer G *et al* 2000 *Phys . Rev . B* **62** R11937

[7]

Yang Z X and Wu R Q 2001 *Phys . Rev . B* **63** 064413 – 1

[8]

Hamad B A and Khalifeh J M 2001 *J. Phys :Condens . Matter* **13** 573

[9]

Ernst A *et al* 2000 *J. Phys :Condens . Matter* **12** 5599

[10]

Spišák D and Hafner J 2000 *J. Phys :Condens . Matter* **12** L139

[11]

Hobbs D and Hafner J 2000 *J. Phys :Condens . Matter* **12** 7025

[12]

Röder H *et al* 1993 *Nature* **366** 141

[13]

Himspel F J and Ortega J E 1994 *Phys . Rev . B* **50** 4992

[14]

Elmers H J and Hauschild J 1994 *Phys . Rev . Lett .* **78** 898

[15]

Hauschild J *et al* 1998 *Phys . Rev . B* **57** R677

[16]

Ohnishi H *et al* 1998 *Nature* **395** 780

[17]

Yanson A I *et al* 1998 *Nature* **395** 783

[18]

Sánchez-Portal D and Artacho E 1999 *Phys . Rev . Lett .* **83** 3884

[19]

Chaplik A V 1980 *JETP Lett .* **31** 252

[20]

Stroscio J A and Dragoset R A 1990 *Phys . Rev . Lett .* **66** 1338

[21]

Rubio A and March N H 1997 *Phys . Rev . B* **56** 13865

[22]

Sánchez-Portal D and Artacho E 2000 *Preprint :cond-mat/0010501* v1

[23]

Sen P *et al* 2001 *Preprint :cond-mat/0104312*

[24]

Blaha P , Schwarz K and Luitz J 1999 WIEN97 (Austria :Karlheinz Schwarz ,Techn. Universität)

[25]

Kohler B and Wilke S 1996 *Comput . Phys . Commun .* **94** 31

[26]

Kohler B *et al* 1997 *Phys . Rev . B* **56** 13503

[27]

Tong H Y *et al* 2000 *Acta Phys . Sin .* **49** 1545(in Chinese) 童宏勇等 2000 物理学报 **49** 1545]

[28]

Shen Y W and Kang J Y 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 3(in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 3]

[29]

Jiang Z Y *et al* 2002 *Acta Phys . Sin .* **51** 7(in Chinese) 姜振益等 2002 物理学报 **51** 7]

[30]

Kittel C 1986 *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley&Sons. Inc)

[31]

Feng D and Feng S T 2001 *Physics* **30** 271(in Chinese) 冯 端、冯少彤 2001 物理 **30** 271]

[32]

Philip Moriarty 2001 *Rep . Prog . Phys .* **64** 297

Structure and electronic properties of the low-dimensional copper systems *

Wang Gui-Chun Yuan Jian-Min

(Department of Applied Physics ,National University of Defense Technology ,Changsha 410073 ,China)

(Received 3 March 2002 ; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

Five different copper structures ,including atomic chains ,atomic monolayers and bulk crystal ,have been calculated by full-potential augmented plane wave method .For atomic mono-layers ,the hexagon structure was found to be energetic favourable compared with the square structure ,and the nearest bond length was also longer .For atomic chains ,the same result has been obtained when the equilateral zigzag structure was compared with the linear structure .The calculated density of states (DOS) of the zigzag structure showed some unusual properties ,and a band gap has been found .The DOS has been analyzed for different structures to find the relations between the electronic properties and the atomic structures .

Keywords : atomic chain , electronic structure , FLAPW method , density functional theory

PACC : 7320D , 7360 , 7115B , 7115M

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos .19974075 and 59971064) and by the Funds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No .10025416) .