

Ga 和 Sb 纳米线声子结构和电子-声子相互作用的第一性原理研究^{*}

孙伟峰[†] 李美成 赵连城

(哈尔滨工业大学信息材料科学与技术系, 哈尔滨 150001)

(2010 年 1 月 4 日收到; 2010 年 2 月 2 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统研究了 Ga 和 Sb 纳米线的电子能带结构和声子结构以及电子-声子耦合 (EPC) 作用. 通过对声子的完整 Brillouin 区分析来研究纳米线的结构稳定性. 结果表明, 所考察的纳米线显示出稳定性, 不稳定声子波矢远离 Brillouin 区中心. 与通常的 Peierls 变形机理相比, 不稳定的横向声子模会导致一种无开口带隙的相变. Sb 比 Ga 纳米线的 EPC 要强很多, 并且横向变形导致的锯齿形结构使纳米线中的电子-声子相互作用增加了几个数量级.

关键词: 第一性原理, 能带结构, 纳米线, 电子-声子耦合

PACC: 7115M, 7170E, 7320D

1. 引 言

近年来, 由均匀间隔原子组成的单原子链所构成的金属纳米线一直受到广泛关注, 它们启发了很多关于电子、声子以及电子-声子耦合 (EPC) 的模型系统^[1-3]. Fröhlich 和 Peierls 在 20 世纪 50 年代就报道过一维金属纳米线对于纵向变形是不稳定的^[4,5]. 然而, 这是一种简化了的情况, 对于大多数纳米线, 必须考虑更普遍的一般变形机理. Batra 指出横向变形会引发另一种不同的相变, 在 Fermi 能级附近并没有产生开口带隙, 被称作无开口带隙 Peierls 相变 (GPT)^[6]. 原子单链中的 EPC 作用是最近研究的焦点. 例如, 在文献[7]中专门研究声子对电导率的作用. 在对纳米碳管的第一性原理模拟中, 可以看到 Peierls 相变, 并且超导性在一维系统中能否依然存在的问题仍然未有定论^[8]. 无论对于常规的还是超导性的一维系统来说, 对结构和稳定性以及电学性质之间相互关系的理解是纳米技术应用的关键^[9,10]. 现在, 可以制造出直径大于几个纳米的不同原子种类的纳米线或纳米管^[11-13], 甚至可以通过实验制造并检测几串或一串原子^[14,15]. 细纳

米线的应用包括分子尺度集成电子、改进扫描显微镜的探针和提高磁性材料的数据存储密度等.

在首次实现的细金纳米线的电子显微镜观察中, 发现沿着轴线方向上相邻原子之间的距离较大^[16]. 在由原子单链在一个横向周期内成对得到的锯齿形 (ZZ) 结构中, 根据第一性原理计算, 这段距离中被解释为第二近邻原子之间的平均距离^[17]. 理论上发现许多金属纳米线的接连两个键夹角较小, 约为 60° (锐角). 类似的键角大于 120° (钝角) 的锯齿形结构中, 只有某些金属的纳米线较稳定^[18]. 尽管这些实例指出需要对纳米线的稳定性进行检测, 但是并没有考虑除 Brillouin 区中心和边界以外的一般变形 (一维声子带结构). 下面我们将会看到, 细纳米线的声子结构较为复杂, 不稳定模式会在 Brillouin 区的中间出现. 因此, 为了给出与实验相比较为可靠的模型, 考虑完全声子带结构是非常重要的.

已经有一些实验和理论研究报道了 Al 纳米线的几何形状、电子结构、Peierls 不稳定性和超导性^[19-22]. 据我们所知, 迄今为止对于亚纳米直径 Ga 和 Sb 纳米线的人工合成或理论研究只有极少量的报道^[23,24].

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50502014, 50972032) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA03Z407) 资助的课题.

[†] E-mail: kingstel@163.com

接下来将介绍我们的计算方法,并描述一些 Ga 和 Sb 纳米线的电子能带结构和声子色散谱(声子结构). Ga 和 Sb 是具有较弱和较强 EPC 的代表性材料,并且每个原子分别有 3 个和 5 个价电子. 在 Sb 体材料中,自旋-轨道(SO)耦合较强,对电子能带结构有显著的影响. 我们还考虑了在 Ga 中张力的作用:在张力的作用下, Ga 钝角锯齿形纳米线变得较为稳定. 在分析了电子能带结构和声子结构之后,给出 EPC 的特性. 我们发现耦合作用的大小会发生几个数量级的变化.

2. 计算方法与理论描述

利用 ABINIT 密度泛函理论程序包进行计算^[25]. 原子力(小于 $9 \text{ meV}/\text{\AA}^3$)和沿线轴方向的单胞应力被假定为完全弛豫. 单胞的横向尺寸为 $15 \text{ \AA}$ ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$)可以得到收敛的原子力和应力. 对于 Ga 纳米线,设定截至平面波动能为 200 eV ,使用 Troullier-Martins^[26]赝势. 而对于 Sb 纳米线,设定截至平面波动能为 500 eV ,使用表现 SO 耦合作用的 Hartwigsen-Goedecker-Hutter^[27]赝势. 采用局域密度近似和梯度近似,对所要揭示的变化趋势不会有影响^[28,29]. 通过密度泛函微扰理论^[30]来计算声子性质. 利用赝势对 SO 作用进行处理^[27]. 赝势产生的能级因 SO 与内层电子的相互作用而发生分裂. 另外,我们在其他地方也进行微扰处理. 不稳定的声子模的模量是负的,频率是虚数. 在单原子单胞的 Brillouin 区中,我们采用 200 个波矢;对于其他的单胞,采用 100 个波矢. 用标准的方法计算 EPC 的大小(Eliashberg $\alpha^2 F$ 函数)^[31]. 由于纳米线具有金属性质,根据采用 k 点的数量,使用 Gauss 型拖尾宽度为 0.03 eV 来提高收敛性. 温度的影响将在下面讨论.

考查不同结构纳米线模型,如图 1 所示. 最简单的纳米线就是直单链,表示为 1-1,会发生两种类型的横向变形,形成键角分别为钝角(大于 120°)和锐角(约 60°)两种新结构. 这两种结构分别被称作钝角和锐角锯齿形(ZZ)纳米线. 我们发现,对于 Ga 和 Sb 来说,如果允许违背对称性,原子单链会自发地变形,原子发生横向位移,并弛豫成钝角 ZZ 结构. 但是,这种结构只是亚稳态的,实际上键角约为 60° 的锐角 ZZ 纳米线具有更低的能量. 对于所研究的任何纳米线,纵向二聚合都不会发生,与文献[18]

和[21]报道的 Al 纳米线相类似. 我们还考虑了较粗的 Ga 纳米线,由原子沿 $[111]$ 和 $[100]$ 方向 fcc 堆积建构而成. 根据纳米线横截面上的原子数,这些纳米线被表示为 1-3 和 3-3 ($[111]$ 方向堆积)以及 1-4 ($[100]$ 方向堆积). 标示中第一个数字表示晶向指数的加和,第二个数字表示横截面上的原子数. 在所有与对称性相一致的结构中,所有的纳米线是完全弛豫的.

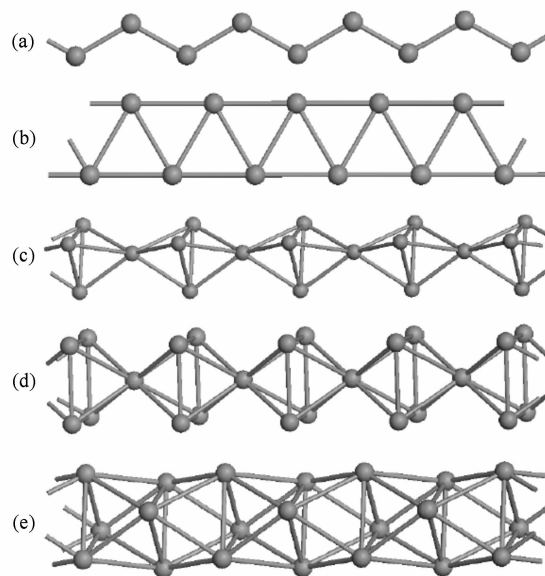


图 1 纳米线的原子排列结构 (a)钝角锯齿形纳米线,(b)锐角锯齿形纳米线,较粗的纳米线(c)1-3,(d)1-4,(e)3-3

3. 计算结果与分析

图 2 和图 3 分别给出了 Ga 和 Sb 的 1-1 和 ZZ 纳米线电子能带结构的计算结果. 从图 2 和 3 中可以看出,1-1 结构的 Ga 和 Sb 纳米线没有明显的开口带隙;对于 ZZ 结构, Ga 纳米线开口带隙非常小,而 Sb 纳米线却出现了较大的开口带隙. 如果不考虑 SO 相互作用, Sb 的 ZZ 纳米线的开口带隙又会变得很小甚至消失.

在 GPT 中,保持金属性是非常重要的,这与垂直于线轴的镜面对称有关. 横向变形能够保持这种镜面对称,而纵向变形却不能. 我们研究了 Sb 锯齿形纳米线基态轨道在 Fermi 点附近的对称性. 在不考虑 SO 耦合的情况下,跨越 Fermi 能级的能带在 Fermi 能级处保持 σ -类和 π -类特性;包括 SO 耦合作用后,能量高于和低于 Fermi 能级 E_F 的电子态轨道的形状相似,没有节点面或对称平面. 因此,SO 耦

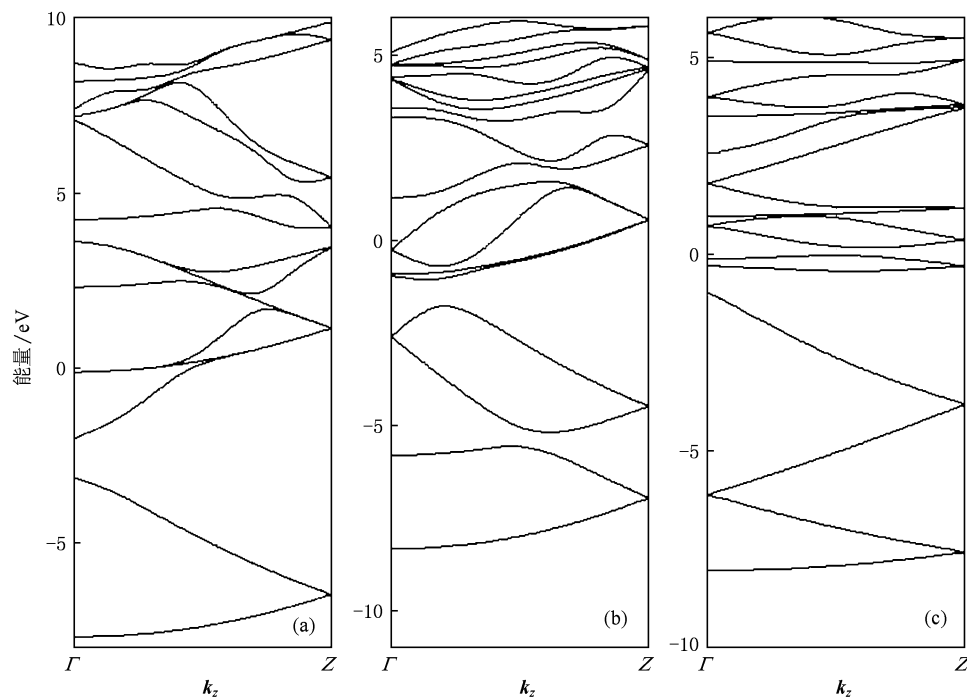


图2 Ga 纳米线的电子能带结构 (a) 1-1 纳米线, (b) 锐角 ZZ 纳米线, (c) 钝角 ZZ 纳米线

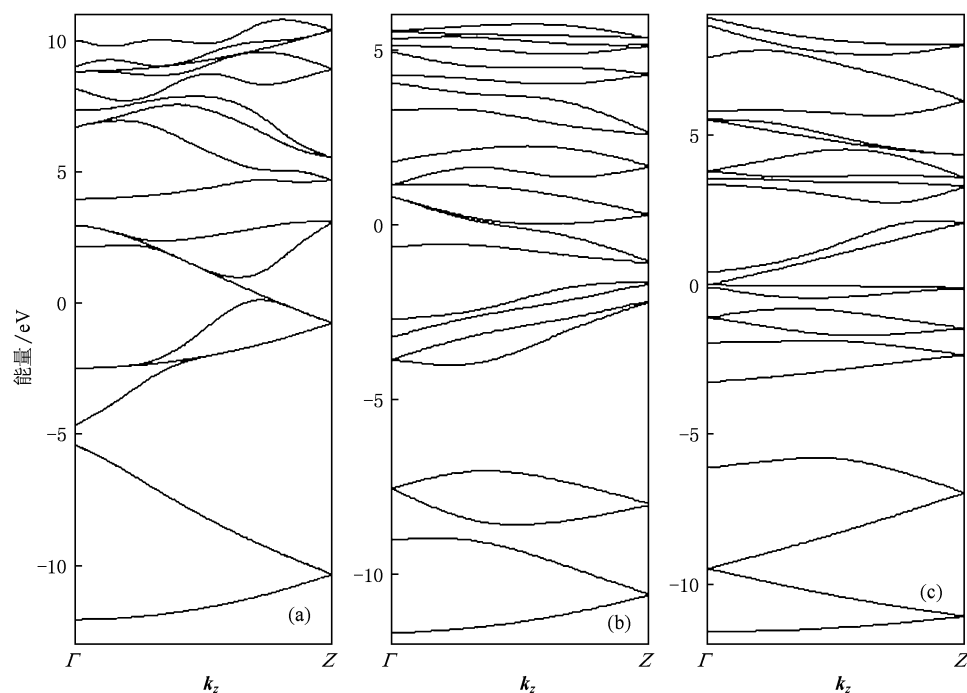


图3 Sb 纳米线的电子能带结构 (a) 1-1 纳米线, (b) 锐角 ZZ 纳米线, (c) 钝角 ZZ 纳米线

合使 Fermi 能级附近能带产生混合,使它们发生反交叉(anticross).对 Sb 纳米线的 EPC 分析说明 EPC 只会因 SO 耦合而略有增加,进一步证实了开口带隙形成的纯电子学解释.重要的一点是在 Fermi 能级附近的能带交叉(cross)与反交叉足以形成开口

带隙.

在非圆柱对称的一维系统中,在 Γ 点存在一种附加零频率的声子模:除了 3 种与平移对称性有关的声学模式以外,还有在纳米线轴附近的与旋转不变性有关的第 4 种声子模.在我们的计算中,超胞的

形状和实空间的积分并不遵循这种旋转对称性,但这种效应对所研究的胞尺寸来说是不可忽略的.在 Γ 点处这种振动模的频率小于 1 cm^{-1} .对于远离 Γ 点的波矢,旋转模变成螺旋模,并形成螺旋结构的

纳米线.

图 4 和图 5 给出了 6 种纳米线的声子结构.我们还计算了 Ga 的 1-3, 1-4 和 3-3 纳米线的声子带结构(未在图 4 和 5 中给出).我们注意到 Ga 锯齿形

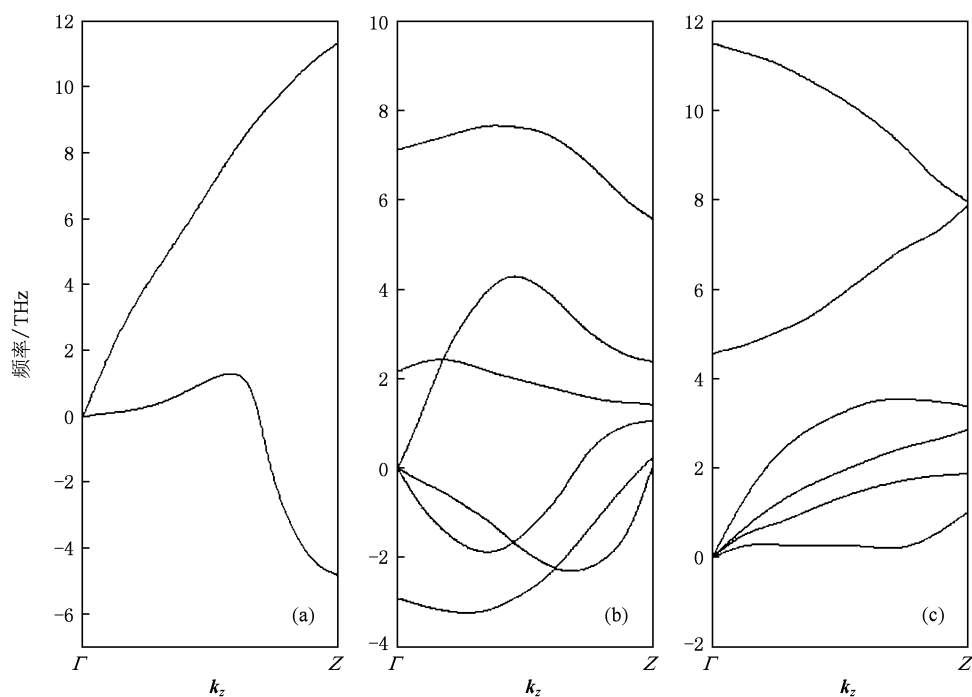


图 4 不同 Ga 纳米线的声子色散曲线(声子结构) (a) 1-1 纳米线, (b) 伸长的锐角 ZZ 纳米线, (c) 伸长的钝角 ZZ 纳米线

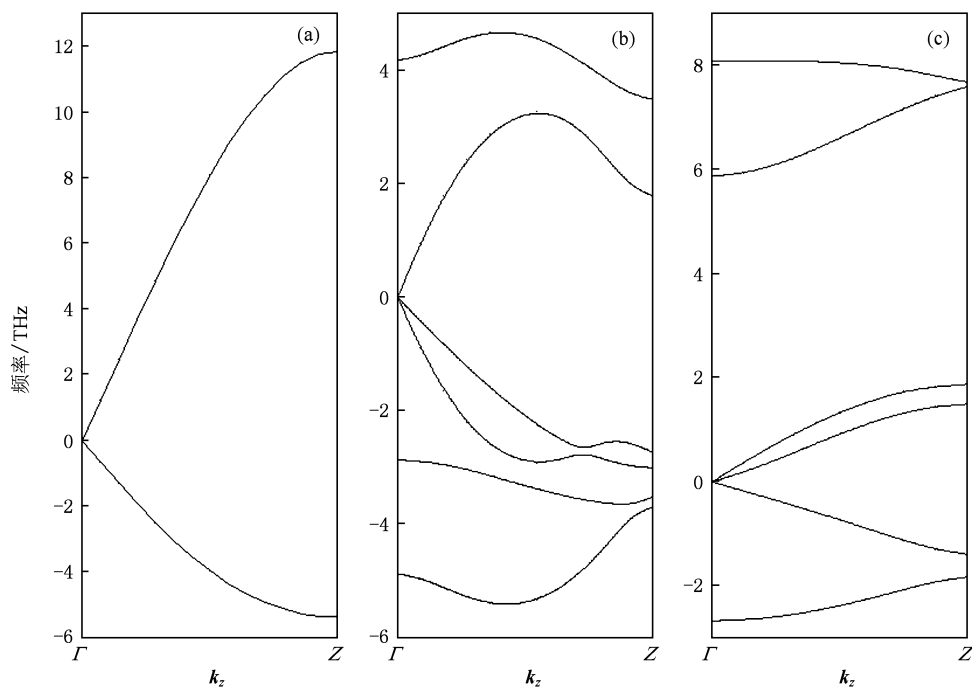


图 5 不同 Sb 纳米线的声子色散曲线(声子结构) (a) 1-1 纳米线, (b) 锐角 ZZ 纳米线, (c) 钝角 ZZ 纳米线

纳米线伸长了(如图 4(b)和 4(c)所示). 在所有这 9 种纳米线中,都存在一种属于非应变纳米线的不稳定性:在 Brillouin 区的大部分区域,几种横向模是不稳定的,但不存在纵向不稳定性. 对于有限长度的纳米线,在整个 Brillouin 区进行声子取样,还会有一些不稳定的声子模.

通过增加单胞长度 3% 可以使 Ga 钝角锯齿形纳米线变得稳定(如图 4(c)所示). 在施加张力的情况下,所有的声子模具有正频率. 这一点很重要,因为在实验中大多数细纳米线都是在张力条件下得到的. 这里我们在理论上证明简单、规则的锯齿形结构在张力的条件下会很稳定,而在非张力条件下是不稳定的. 对于锐角锯齿形纳米线而言,增加点阵间隔到 10% 仍然不足以稳定所有的声子(如图 4(b)所示):在 Z 点为正值,但在 Brillouin 区中间的声子模依然很不稳定. 文献[18]中对理想长度的计算说明同族元素 Al 的两种锯齿形结构将直接转变(而不是弛豫)到下一个稳定结构. 但是,在这里我们看到 Ga 钝角锯齿形稳定结构在张力条件确实存在.

由小 q 不稳定性产生的单胞非常大,我们尚未对不同纳米线的最后稳定结构进行研究. 由于会发生多个相变,这些结构会很复杂. 原子单链中的不稳定模式在横向变形下并没有全部消失,但它们的频率模数更小. 对于 Ga 单链, Fermi 点在第一 Brillouin 区的 $1/4$ 处,因此 4 原子单胞将发生 Peierls 纵向变形. 利用这种较大单胞中的结构弛豫,我们证明规则间隔的直角和钝角 ZZ 结构分别在线轴和所有三个方向上对于变形是稳定的,进一步证实了声子结构的计算结果.

在一维系统中, Fermi 面会引发系统性的 Kohn 异常(Kohn anomalies, 简记为 KA). $q = 2k_F$ 附近的声子频率在 $T \rightarrow 0$ 时发生软化. 在 Ga 单链中,这种效应非常弱并且定域在 q 点;而对于 Sb 单链,这种效应却非常强,3 个电子能带在 Fermi 面处发生交叉,在 3 个 q 点引发 KA. 在 Z 点的作用最强:SO 耦合作用使在简化坐标 0.2 处穿越 Fermi 面的简并能带发生分裂,其他两个能带分别在 0.15 和 0.25(到 Z 点距离的一半, $Z = 0.5$)处穿越 Fermi 面. 这对于 Sb 纳米线来说是一种巧合,而不是共振或稳定化作用,SO 耦合减小使 Fermi 面移动而偏离于 0.25 点. 我们发现同样的效应发生在 fcc 结构的 Sb 体材料中,当包括 SO 耦合作用后, Z 点的模发生软化,与文

献[25]报道相似. 在 0 K 温度时,在 $2k_F$ 处的纵向声子频率将会偏移并变为负值. 我们还没有对可以再现这种效应的声子谱重整化进行研究^[8]. 但是,在 Ga 和 Sb 纳米线中降低拖尾宽度(smearing width)到 2.5 meV (30 K)会使纵向频率维持在正值.

为了描述纳米线中 EPC,我们考察 Eliashberg 函数 $\alpha^2 F$. 变形的 Sb 纳米线不是金属,无法计算它们的 $\alpha^2 F$. 图 6 给出了 Ga 和 Sb 纳米线的 $\alpha^2 F$. Ga 单链中的耦合作用极小. 横向变形到锐角锯齿形结构(图 6(e)和图 6(f))使 $\alpha^2 F$ 增加了几个数量级. 在这个阶段,纳米线的 EPC 与 Ga 体材料的 EPC 可相比拟,如图 6(e)所示. 当纳米线变得更粗时(如图 1),耦合作用继续增强. 因为 $\alpha^2 F$ 随 $1/\omega$ 变化,所以在 $\omega = 0$ 附近的 $\alpha^2 F$ 非常大. 在不同纳米线中,低频率的 $\alpha^2 F$ 也不同,实际上反映了耦合强度的不同,不过它们是在同样的频段内. 由于结构是不稳定的,不会再看到有发散的 $\alpha^2 F$. 在弛豫以后,EPC 将随着 ω 的增高而减弱. 所看到的变化依赖于紧密键合的近邻原子的配位关系. 对于 Ga 来说,较粗纳米线将包括与体材料类似的原子排列并获得较弱的 EPC. 而在我们研究的粗纳米线中,EPC 却很强,这是因为所有的原子都排列在表面:一维系统声子和电子结构的特性都会使 EPC 增强. Sb 纳米线的 EPC 要比 Ga 纳米线的 EPC 强很多. 对于 Ga 来说,电子与横向声子模的耦合很小($\alpha^2 F < 0.01$),而对于 Sb 来说,大多数的耦合都是与低频的虚数频率横向模发生的. 我们注意到原子单链依照 GPT 产生的变形并不依赖于 EPC 的强度或耦合模的特性,表现出纳米线结构的普遍特点.

4. 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理方法,研究了非应变且完全弛豫纳米线中的电子和声子结构以及 EPC 机理,给出了不稳定的声子模. 通过计算结果的分析发现,应变的存在使一些纳米线变得稳定,并且与一般的 Peierls 机理相比,不稳定的声子模是横向而不是纵向的. 这说明连续弛豫的结构保持平面对称性,而纵向成对起着次要的作用;对于直单链结构,纳米线的 Peierls 相变则是无带隙的,系统保持金属性. 由一般 Peierls 理论,在 Brillouin 区的一些点上纳米线将发生纵向变形并产生开口带隙,使系统变得稳定,因此温度在 0 K 时纵向变

形在能量上保持优势. 不同相变发生的顺序依赖于温度, 正如一般 Peierls 相变依赖于 $2k_F$ 处纵向模在温度降低时发生的软化一样. Ga 和 Sb 纳米线

中的 EPC 强度差距较大. 最后, Sb 中自旋-轨道相互作用致使在锯齿形纳米线中形成较大的开口带隙.

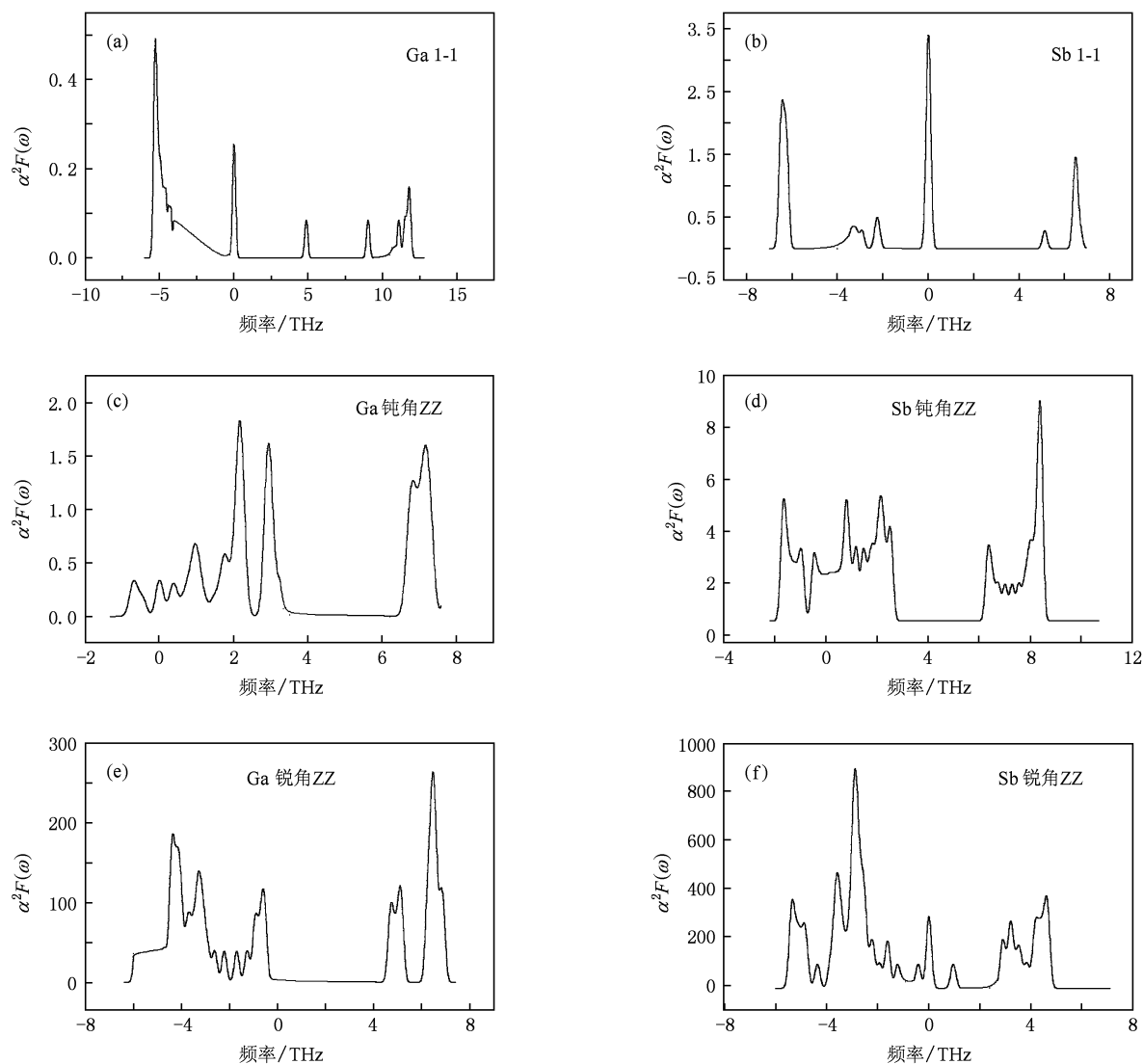


图 6 不同纳米线的 Eliashberg 函数 $\alpha^2 F$

- [1] Mokrousov Y, Bihlmayer G, Blügel S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045402
- [2] Hafner J 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 6
- [3] Matsuura Y, Matsukawa K 2008 *Solid State Commun.* **145** 231
- [4] Fröhlich H 1954 *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **223** 296
- [5] Peierls R E, Singwi K S, Wroes D 1952 *Phys. Rev. B* **87** 46
- [6] Batra I P 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9162
- [7] de la Vega L, Martín-Rodero A, Agraït N, Yeyati A L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075428
- [8] Connétable D, Rignanese G M, Charlier J C, Blase X 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 015503
- [9] Teo B K, Huang S P, Zhang R Q, Li W K 2009 *Coord. Chem. Rev.* **253** 2935
- [10] Bukala M, Galicka M, Buczek R, Kačman P 2009 *Physica E* **42** 795
- [11] Rao C N R, Deepak F L, Gundiah G, Govindaraj A 2003 *Prog. Solid State Chem.* **31** 5
- [12] Ensinger W, Vater P 2005 *Mat. Sci. Engng. C* **25** 609
- [13] Croitoru M D, Shanenko A A, Kaun C C, Peeters F M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024513
- [14] Schoiswohl J, Mittendorfer F, Surnev S, Ramsey M G, Andersen J N, Netzer F P 2006 *Surf. Sci.* **600** L1274

- [15] Moskun A C, Jailaubekov A E, Bradforth S E, Tao G, Stratt R M 2006 *Science* **311** 1907
- [16] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [17] Sanchez-Portal D, Artacho E, Junquera J, Ordejon P, Garcia A, Soler J M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3884
- [18] Ribeiro F J, Cohen M L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035423
- [19] Sen P, Ciraci S, Buldum A, Batra I P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 195420
- [20] Tolla F D, Corso A D, Torres J A, Tosatti E 2000 *Surf. Sci.* **454–456** 947
- [21] Ono T, Hirose K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 045409
- [22] Zgirski M, Riikonen K P, Touboltsev V, Arutyunov K Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 054508
- [23] Durgun E, Dag S, Ciraci S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 155305
- [24] Heremans J, Thrush C M, Lin Y M, Cronin S B, Dresselhaus M S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085406
- [25] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [26] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [27] Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3641
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [29] Ortiz G, Ballone P 1994 *Phys. Rev. B* **50** 1391
- [30] de Gironcoli S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6773
- [31] Bauer R, Schmid A, Pavone P, Strauch D 1998 *Phys. Rev. B* **57** 11276

Phonon band structure and electron-phonon interactions in Ga and Sb nanowires: a first-principles study^{*}

Sun Wei-Feng[†] Li Mei-Cheng Zhao Lian-Cheng

(Department of Information Material Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 4 January 2010; revised manuscript received 2 February 2010)

Abstract

We present first-principles calculations of the electronic and phonon band structure considering electron-phonon coupling in thin Ga and Sb nanowires. A full Brillouin zone analysis of the phonons is performed for the investigation of nanowire structural stability. The examined nanowires show instability while the wave vectors are away from the zone center. Compared with the usual Peierls distortion picture, the unstable transverse phonon modes induce a transition without electronic band-gap opening. Electron-phonon interaction yields orders-of-magnitude changes depending on the nanowire structure.

Keywords: first-principles, band structure, nanowire, electron-phonon coupling

PACC: 7115M, 7170E, 7320D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50502014, 50972032) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z407).

[†] E-mail: kingstel@163.com