

二维非范德华铌氮纳米片具有高温双间隙超导性

Si-Yi Xiong,¹ Peng Jiang ^{1,*} Yiming Wang,² and Yan-Ling Li ^{1,†}

¹Laboratory for Quantum Design of Functional Materials,
and School of Physics and Electronic Engineering,
Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China

²Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China

二维材料中超导性的探索因其潜在的低功耗应用和基本科学兴趣而受到了广泛关注。在这里，我们报告了一些新颖稳定的非范德华 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ ($x=1-4$) 单层结构，这些结构是从沿着 [001] 方向剥落的 NbN 体材料中衍生出来的，并通过第一性原理计算得以确认。在这些单层结构中，结晶于 $\bar{P}6m2$ 对称性的 Nb_2N_3 尤为突出，其超导转变温度达到 77.8 K，为二维过渡金属氮化物和二元化合物设立了新的高 T_c 基准。我们的详细分析表明， Nb_2N_3 中的强超导性是由以 N 振动为主的声子模式驱动的，N- p 和 Nb- d 电子态对电子-声子耦合有显著贡献。使用各向异性 Migdal-Eliashberg 框架，我们进一步确定了 Nb_2N_3 单层的双能隙超导特性，其特征为明显的电子-声子耦合和各向异性的能量间隙。这些结果推进了我们对二维过渡金属氮化物中超导性的理解，并突显了它们在纳米尺度超导应用中的潜力。

I. 介绍

二维 (2D) 材料在凝聚态物理学中作为探索新型基本现象的理想平台，包括超导性 [1–3]，量子反常霍尔效应 [4, 5]，费罗谷 [6, 7]，光伏特效 [8, 9] 和拓扑自旋纹理 [10] 等。特别是，二维超导体因其有趣且丰富的物理性质而引起了广泛关注，例如拓扑超导性 [11, 12]，较高的上临界磁场 [1]，量子金属态 [13] 和量子格里菲斯奇点 [14]。与三维对应物相比，二维超导体通常表现出增强的可调性 [15]，这使得它们成为通过各种外部刺激（如应变 [16, 17]、原子插层 [17, 18]、界面工程 [19] 和载流子掺杂 [20]）探索更丰富超导特性的有前景的电子介质。大量关于二维超导性的研究主要集中于范德瓦尔斯 (vdW) 层状材料，特别是过渡金属二硫属化物 (TMDs)，因为它们具有新颖的超导性，以及良好的剥离性和结构稳定性 [21–24]。研究表明，在某些原子级薄的 TMDs 中观察到的超导性能够在平面内磁场显著超过泡利顺磁极限 [1, 2] 的情况下持续存在。这种行为归因于伊辛配对，其中德雷塞尔豪斯类型的自旋轨道耦合 (SOC) 将电子自旋约束为沿平面外方向排列，并减轻了平面内磁场 [11, 25] 的配对破坏影响。此外，在二维 NbSe_2 系统 [26] 中可以观察到超导性和电荷密度波相的共存。

除了 TMDs 之外，许多研究表明二维过渡金属氮化物 (TMNs) 是一类具有丰富且高度可调的超导性质的材料 [27–29]。一个显著的例子是剥离的 2D ZrN ，其表现出 2K 的超导转变温度 (T_c)，并显示出在二维超导性中的维度交叉现象，这表现在上临界场超出 Pauli 顺磁极限 [30]。这种行为为存在自旋和谷耦合情况下的非中心对称超导性的本质提供了有价值的见解。另一方面，理论研究指出可以通过一些外部控制手段显著提高二维 TMNs 的超导性。例如，单层 Ba_2N 的 T_c 被预测为 3.4 K，并且通过施加拉伸应变可以增加

到 10.8 K，这是由于增强的层内电子声子耦合 (EPC) 和显著的声子软化 [27]。还证明了对超导 ZrN 单层施加 2% 的双轴应变会触发一个新的超导间隙，随着应变的增加进一步增强，从而在应变和超导间隙 [31] 之间打开额外的耦合模型。此外，通过用硅原子钝化 TaN_2 单层的 N 端表面，可以将 T_c 显著提高到大约 24.6 K [32]。然而，在实验设置中实现有效的应变或其他调制方法存在重大挑战，阻碍了理想 T_c 的实现。因此，探索更多具有固有金属性的二维 TMNs，它们在实际应用中表现出稳定和升高的 T_c 仍然是一个巨大的挑战。

除了上述挑战之外，合成二维 TMNs 还存在显著的困难，导致这些材料大多通过从 vdW 层状结构中剥离获得，这些结构表现出非常弱的层间相互作用。例如，最近报道的二维拓扑超导体 W_2N_3 即来源于其 vdW 层状本征体材料 [12, 28, 29]。此外，二维 W_2N_3 的 T_c 几乎为 39 K，与已知的传统体超导体 MgB_2 [33] 相当，表明当过渡金属与氮的比例为 2:3 时，可能实现较高的 T_c 。然而，vdW 层状材料的可用性相对有限，相比于传统的非 vdW 材料而言，这在一定程度上阻碍了其他潜在二维超导体的探索。近期二维非范德瓦尔斯 (non-vdW) 材料的实验进展，特别是在通过液相剥离从天然铁矿石赤铁矿 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 衍生出新型二维材料 “hematene” 方面的展示，引发了对单层 non-vdW 材料 [34, 35] 的极大兴趣。与 vdW 材料不同，non-vdW 单层需要先进的剥离技术，因为必须破坏较强的化学键才能获得自由站立的单层结构。这使得它们从根本上不同于传统的 vdW 单层系统，并为在强结合的二维材料 [36–38] 中发现奇异量子相开辟了新的途径。因此，探索 non-vdW 单层超导体对于推进寻找新型高温超导体的研究起到了至关重要的作用。此外，成功分离出非 vdW 过渡金属氧化物单层表明，可以通过类似的合成手段获得二维 non-vdW TMNs ([34, 35])，因为氮相对于氧的较弱键合允许更容易剥离。

为此，我们主要关注铌氮系统，因为 Nb 在各种过渡金属元素中具有相对较轻的质量和高温 T_c ，在环境压力下。通过劈裂非 vdW 块状铌氮，我们预测了一系列二维 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ ($x=1-4$) 纳米片。第一性原理计算表明，

* pjiang@jsnu.edu.cn; pjiang93@mail.ustc.edu.cn

† ylli@jsnu.edu.cn

预测的纳米片通过声子谱验证是动态稳定的。各向异性米哈伊尔-埃利雅希伯格理论揭示了单层 Nb_2N_3 是一种具有较大 EPC 的双间隙超导体，并且在这些纳米片中具有最高的 T_c ，约为 77.8 K。 T_c 值是二维 TMN 和甚至二元化合物在常温条件下无须门控、化学修饰和外部应变帮助的最高记录 T_c 。

II. 计算方法

Nb_2N_3 单层的结构和电子性质是基于密度泛函理论 (DFT) 并采用投影增强波 (PAW) 方法计算得出的，该方法在维也纳模拟包 (VASP) 从头计算 [39–41] 中实现。所采用的是 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA) 交换关联泛函 [42]。平面波基组的截断能设置为 500 eV。所有原子结构均被弛豫直到每个原子上的 Hellmann-Feynman 力小于 1 meV/Å。为了避免单层系统的周期像之间的相互作用，沿面外方向应用了大于 15 Å 的真空层厚度。使用 Monkhorst-Pack 方案，二维布里渊区 (BZ) 通过一个 $12 \times 12 \times 1$ 的 k 网格进行采样。

声子谱和电子-声子耦合性质的 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ ($x = 1-4$) 单层是基于密度泛函扰动理论 (DFPT) 计算的，该理论在 QUANTUM ESPRESSO (QE) 软件包 [43, 44] 中实现，在此使用了优化的范德瓦尔斯正则势 (ONCV) [42]。 k 点和 q 点网格分别设置为 $16 \times 16 \times 1$ 和 $8 \times 8 \times 1$ 。波函数和电荷密度的截止能量分别为 90 瑞利和 450 瑞利。此外，我们采用了 EPC 矩阵插值方法，使用更密集的 k 和 q 网格 $288 \times 288 \times 1$ 和 $144 \times 144 \times 1$ 来通过求解各向异性 Migdal-Eliashberg 方程计算超导性能，这在 EPW 代码 [45–47] 中得以实现。更多关于 EPC 常数和各向异性 Migdal-Eliashberg 方程的计算细节可以在补充材料 (SM) [48] 中找到。请注意，对于 VASP 和 QE 中的平面波或电荷密度截止能量都进行了收敛性测试，所选的截止值足以确保结果的准确性。

III. 结果与讨论

这里，我们仅关注 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ ($x = 1-4$) 纳米片，其中 N 原子作为终止端，主要是因为与 Nb 相比，在界面上 N 原子具有增强的稳定性。这些二维的 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ 纳米片，具有不同数量的原子层 ($n = 3-9$)，可以沿着 [001] 方向 [49–51] 从实验上已知的钨碳化物 (WC) 类型的 NbN 块体材料中剥离出来，包括 NbN_2 、 Nb_2N_3 、 Nb_3N_4 和 Nb_4N_5 ，如图 1 (a) 所示。在之前的报告中，一些技术如液相剥离、分子束外延和化学气相沉积已被广泛应用于二维非范德瓦尔斯材料的合成，例如， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [34]、 SnO [35]、 KV_3Sb_5 [35] 和 W_5N_6 薄膜 [38]。这些表明类似的策略可以有效地用于合成 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ 单层。所有 $\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ 纳米片的结构信息汇总在支持信息中的表 S1 [48] 中。首先，我们计算了这些纳米片的声子谱，如图 S1 [48] 所示，揭示了不存在虚频率，从而证实了它们

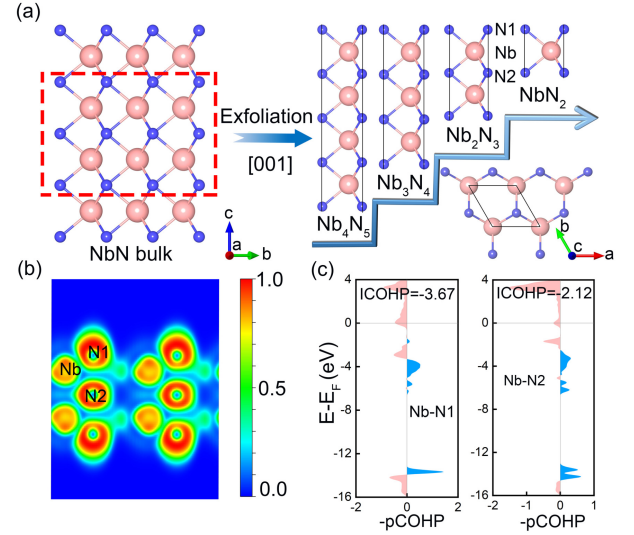


图 1. (a) 整体 NbN 晶体结构的侧视图 (左)，沿 [001] 方向剥离的纳米片由虚线方框指示。 NbN_2 、 Nb_2N_3 、 Nb_3N_4 和 Nb_4N_5 单层的侧视图结构 (右)。铌₂氮₃单层的侧视图 (右下角)。晶胞由实黑线表示，铌和氮原子分别显示为粉红色和蓝色。(b) 投影电子局域化函数的 2D 切片。(c) 铌₂氮₃单层的 pCOHP 状态。

优秀的动力学稳定性。强调我们主要关注这些新型材料的超导性能，并且我们发现 Nb_2N_3 、 Nb_2N_3 、 Nb_3N_4 和 Nb_4N_5 单层的 T_c 值均超过 30 K (参见图 S2 [48])。有趣的是， Nb_2N_3 单层表现出其中最高的 T_c 。因此，我们将主要集中在 Nb_2N_3 系统上，接下来将详细讨论其超导性。

在探索 Nb_2N_3 单层的超导性能之前，我们首先系统地检查了其详细结构 [见图 1(a)]。 Nb_2N_3 单层显示出一个具有高对称性的原子结构，包含五层原子空间群为 $P\bar{6}m2$ (No.187)，其中每一层仅含一种元素，该层中的原子排列成三角晶格，然后以 N-Nb-N-Nb-N 序列堆积，堆叠类型为 AB 型。每个 Nb 原子与六个 N 原子键合，其中包括两种不等价的 N 原子 (即外部 N1 和内部 N2)，而 N2 原子被 Nb 原子夹在中间，N1 原子则位于表面并与三个 Nb 原子成键。优化的平面晶格常数以及 Nb_2N_3 单层外层 N1 原子之间的垂直距离分别为 2.73 Å 和 4.94 Å。为了展示实验合成的铌₂氮₃单层的潜力，我们首先计算其形成能，即 $E_{\text{for}} = (E_{\text{Nb}_2\text{N}_3} - 2E_{\text{Nb}} - 3E_{\text{N}}) / 5$ ，其中 E_{Nb} 和 E_{N} 分别是铌和氮在其最稳定块体或气相中的能量。计算得到的 E_{for} 为 -0.57 eV/atom，其负值表明制造是可行的。我们还考虑了其他三种常见的结构相 ($P\bar{3}1m$ 、 $P\bar{3}m1$ 和 $P6/mmm$)，并计算了相应的能量，如图 S3 [48] 所示。我们的结果表明，预测的 $P\bar{6}m2$ 相并非在所考虑的候选相中是基态几何结构。具体来说，其能量高于 $P\bar{3}m1$ 相的能量但低于 $P\bar{3}1m$ 和 $P6/mmm$ 相的能量，表明预测的 $P\bar{6}m2$ 相是亚稳态。重要的是要强调，亚稳态并不排除实验实现的可能性。例如，在过渡金属二硫族化合物 (如 MoS_2 、 WS_2 等) 中 [52] T ($P\bar{3}m1$) 和 H ($P\bar{6}m2$) 相均已成功合成，证明亚

稳相确实可以通过实验获得。

Nb₂N₃ 单层的热稳定性通过图 S4[48] 中的 AIMD 模拟得到确认, 其中热诱导的波动引起能量和原子结构的轻微变化。然后研究了 Nb₂N₃ 单层的力学性能。在一个二维六角系统中, 弹性行为由两个独立的弹性常数描述, C_{11} 和 C_{12} , 关系为 $C_{11}=C_{22}$, 以及 $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$ [53]。在 Voigt 记号框架下, 这样的系统的应变能密度表示为 $E_s = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_x^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_y^2 + C_{12}\varepsilon_x\varepsilon_y + 2C_{66}\varepsilon_{xy}^2$ [54], 其中 ε_x 和 ε_y 分别代表沿 x 和 y 方向的正应变, 而 ε_{xy} 表示剪应变。通过能量-应变方法, C_{11} , C_{12} 和 C_{66} 分别被发现为 365.04 N/m, 169.69 N/m 和 97.68 N/m。这些值满足二维六角晶格的稳定性条件, 该条件要求 $C_{11} > 0$ 和 $C_{11} > |C_{12}|$ [53, 55]。这证实了 Nb₂N₃ 单层的机械稳定性。

接下来, 计算了电子局域函数 (ELF) 和投影晶体轨道哈密顿布居 (pCOHP) [56], 以揭示 Nb₂N₃ 单层的键合特性, 并将结果分别描绘在图 1(b) 和 1(c) 中。鉴于 N 元素的电负性超过 Nb, 电子主要集中在 N 原子周围。N2 和 Nb 之间的 ELF 值明显低于 N1 和 Nb 之间, 表明 Nb-N1 键具有更强的共价相互作用。完全占据的成键态和部分填充的反键态的存在为 Nb-N1 和 Nb-N2 键的共价性质提供了有力证据。此外, 负的综合 COHP (ICOHP) 值证实了 Nb 与 N1 和 N2 之间的键合特性。具体而言, 较短的 Nb-N1 键的 ICOHP 值为每对 -3.67 eV, 这比 Nb-N2 相互作用更负, 与 ELF 结果很好地一致。此外, 我们注意到 pCOHP 在费米能级表现出显著的反键性质, 并且 ICOHP 值是负的。这意味着尽管存在近费米能级的反键态, 成键相互作用仍然占主导地位。类似的现象已在诸如 BiH₄ [57] 和 SrHfH₁₈ [58] 系统中报道。

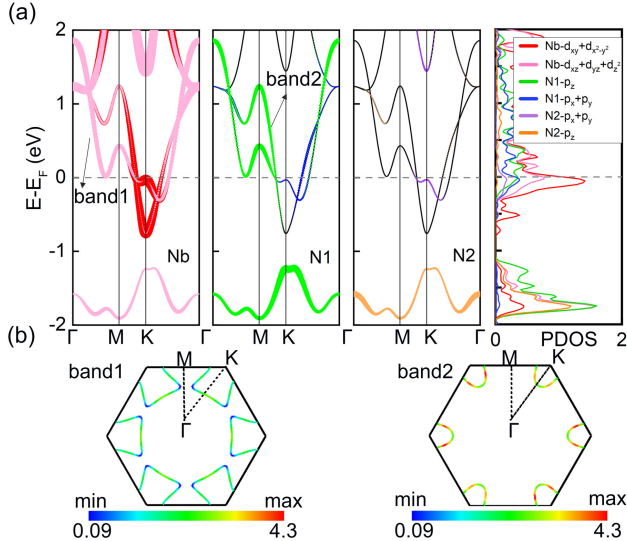


图 2. (a) 预测的电子带结构和 Nb₂N₃ 的 PDOS。 (b) 带分辨的费米面, 颜色展示了相对费米速度。红色、绿色和蓝色分别表示高、中、低费米速度区域。

为了进一步了解 Nb₂N₃ 单层的电子性质, 图 2(a)

展示了在 Nb- d 和 N- p 轨道上的原子轨道投影能带结构和相应的投影态密度 (PDOS)。存在两个传导带, 标记为带 1 和带 2, 穿过费米能级 (E_F), 显示出 Nb₂N₃ 单层的电子型半金属特性。图 2(b) 展示了 Nb₂N₃ 单层的能带解析费米面 (FS), 其中等值线颜色表示相对费米速度 (v_F)。可以发现, 最大值与最小值 v_F 之间的比值约为 47.8, 反映了第一带和第二带能量色散的巨大差异。详细来说, 最大值 v_F 出现在布里渊区 K 点附近的第二带中。相反, 最小值则出现在具有平坦带特征 (沿 M-K 路径) 的第一带中, 这可以归因于在 E_F 附近的情况。这种平坦带特性导致了冯霍夫奇点的产生, 在 E_F 附近形成 DOS 峰值 [见图 2(b)]。值得注意的是, 第一带中超过 E_F 的能量色散振荡行为进一步促进了较大的 DOS。这些特性使得有必要探索 Nb₂N₃ 单层的超导性质。从投影能带结构和 PDOS 可以看出, 接近 E_F 的电子态主要由 Nb- d 和 N- p 轨道贡献。具体来说, Nb 原子的平面轨道 (d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$) 和非平面轨道 (d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2) 对靠近 E_F 的能带做出了最重要的贡献, 其次是 N1 原子的 p_z 、 p_x 和 p_y 轨道, 而 N2 原子的平面轨道 (p_x 和 p_y) 贡献最小。还可以看到, Nb- d 和 N- p 的贡献在图 2(a) 中显示出相同的显著的 DOS 峰, 围绕 E_F , 表明了 Nb₂N₃ 单层中存在强烈的 p - d 杂化。此外, 为了阐明不同层状结构中电子性质的演变, 我们计算了 NbN₂、Nb₃N₄ 和 Nb₄N₅ 单层的能带结构和 PDOS, 如图 S5[48] 所示。值得注意的是, NbN₂ 单层表现出一个显著特征: 费米能级处的 $N(E_F)$ 贡献来自氮原子的部分超过了铌原子的部分, 而由铌原子产生的密度状态特别小。相比之下, Nb₃N₄ 和 Nb₄N₅ 单层在费米能级附近显示出相似电子特性, 费米能级处的总密度状态处于局部最小值或谷地。这种行为与 Nb₂N₃ 单层的行为形成鲜明对比, 后者在费米能级处表现出明显的凡霍夫奇点, 这一特性很可能增强了其超导性能。

然后, 我们研究了 Nb₂N₃ 单层的超导性能, 并显示其声子谱、部分原子声子密度状态 (PhDOS)、Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$, 以及累积 $\lambda(\omega)$ 如图 3(a) 所示。我们发现, 整个 BZ 范围内的声子色散曲线中没有虚频证实了 Nb₂N₃ 单层的动力学稳定性。从 PhDOS 中, 振动模式可以分为两个区域: 低频区域在 250 cm⁻¹ 以下, 主要源于 Nb 原子的振动; 高频区域则主要由 N 原子贡献。这与 Nb 相对于 N 的质量较大的预期相符。为进一步阐明电子-声子耦合的本质, 将声子模式线宽 γ_{qv} 叠加在声子色散曲线上。有三个最大的线宽来源于位于 Γ 点的声子模式: (1) 在 233.1 cm⁻¹ 处的 E' 模式; (2) 在 293.8 cm⁻¹ 处的 E'' 模式; (3) 在 369.2 cm⁻¹ 处的 E'' 模式。相应的原子振动模式在图 3(b) 中示意性地展示出来。在这几种模式中, 所有 N 原子表现出面内振动, 而 Nb 原子几乎保持静止。在 233.1 cm⁻¹ 的低 E' 声子模式下, Nb 原子显示出最小的移动。值得注意的是, 在 Γ -M 和 Γ -K 路径上, 低于 250 cm⁻¹ 的软和平坦声子模式显著贡献了电子-声子耦合强度, 这与在谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 中观察到的类似 δ 的峰值一致。结合计算得到的声子线宽与电子结构, 我们得出结论, 铌₂氮₃

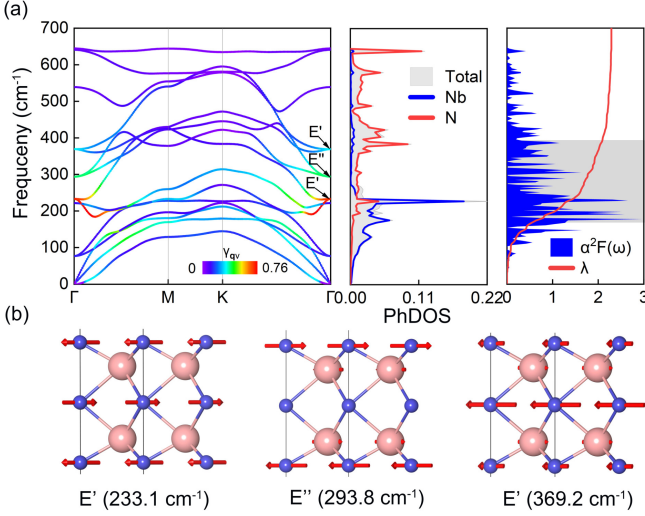


图 3. (a) 声子色散、声子密度态 PhDOSs、Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 和集成的电子-声子耦合常数 $\lambda(\omega)$ 的 Nb_2N_3 单层。PhDOS 的单位是每 cm^{-1} 每单位晶胞的状态数。(b) 在 Γ 点有三个强耦合的振动模式，并且每个图下方都显示了相应的振动频率。红色箭头表示原子振动方向。

中的超导性主要源于氮原子的 E' 模式与源自 $\text{N-}p_x+p_y$ 和 $\text{Nb-}d_{xy}+d_{x^2-y^2}$ 状态的电子带之间的强耦合。这种耦合对于在 Γ 点的模式尤为重要，这些模式涉及原子在 x - y 平面内的位移。如图 3(a) 所示， Nb_2N_3 单层的总 λ 为 2.3，这比类似的单层系统 W_2N_3 [28, 29] 要大得多。一个可能的原因是强 EPC 主要受面内振动模式的支配，这一特征也在 2D LiBC [59] 中观察到，而在 W_2N_3 中，则主要是由面外模式贡献的。为了确保在 EPC 常数 λ 的准确性，该常数对于 EPC 计算的 k -和 q 网格采样密度高度敏感，我们使用更细的网格 $288 \times 288 \times 1$ 和 $144 \times 144 \times 1$ 进行了重新计算 $\alpha^2F(\omega)$ 和累积 $\lambda(\omega)$ ，使用了 Wannier 插值法，计算结果如图 S6 [48] 所示。这一改进给出了总 EPC 常数 λ 约为 3.7。我们还想指出，所选的精细网格参数为 λ 和 $\alpha^2F(\omega)$ 都提供了良好的收敛结果。

接下来，使用 McMillan-Allen-Dynes 方程 [60–62]， $T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right]$ ，其中将 μ^* 设定为典型值 0.11 和计算出的 $\omega_{\log}$ 为 235 cm^{-1} ，我们估计 Nb_2N_3 单层的 T_c 为 47 K。此外，由于计算出的 EPC 常数 λ 超过 2.0，强耦合 Allen-Dynes 修改公式更适合用于计算 T_c 。修改后的方程由 $T_c = f_1 f_2 \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right]$ [62]，给出，其中 f_1 和 f_2 分别是强耦合效应和形状效应的校正因子。应用此公式并使用所得或设定的参数，我们得到了 Nb_2N_3 单层的 T_c 为 68.9 K 的结果，强调了强 EPC 在增强其超导性能方面的重要作用。我们还使用 McMillan-Allen-Dynes 方程计算了其他三种分层相的 T_c ，因为它们的所有 λ 都小于 1.5。获得的 T_c 值为

NbN_2 的 0.58 K， Nb_3N_4 的 31.4 K，以及 Nb_4N_5 的 30.9 K，如图 S2 [48] 所示。为了理解这些变化在 T_c 中的起源，我们分析了三个关键参数，即 λ 、 $\omega_{\log}$ 和 $N(E_F)$ 。尽管 NbN_2 单层表现出最高的 $\omega_{\log}$ ，其极低的 $N(E_F)$ 极大地削弱了 EPC，导致 λ 大幅降低，从而在单层中具有最低的 T_c 。对于 Nb_3N_4 和 Nb_4N_5 单层， $N(E_F)$ 和 λ 都是可比较的。然而， Nb_4N_5 的略微较低的 $\omega_{\log}$ 导致与 Nb_3N_4 相比 T_c 稍微减少。在 Nb_2N_3 单层中，尽管 $\omega_{\log}$ 下降到约 310 K，显著增强的 $N(E_F)$ 和 λ 导致最高的 T_c 。从这些结果可以看出， $N(E_F)$ 和 λ 对 T_c 的影响比我们预测的 Nb-N 纳米片中的 $\omega_{\log}$ 更为显著。同时，了解 μ^* 对 T_c 的影响也很重要，因为预测的 T_c 值对 μ^* 的选择非常敏感。为了解决这一问题，我们系统地研究了 Nb_2N_3 单层的 T_c 作为 μ^* 的函数，其中 μ^* 的值范围从 0.1 到 0.13。如表 S2 所示，[48] 中 Nb_2N_3 单层的 T_c 随 μ^* 的增加单调递减，从 $\mu^* = 0.1$ 时的 70.6 K 下降到 $\mu^* = 0.13$ 时的 65.4 K。值得注意的是，对于 $\mu^* = 0.13$ ，预测的 T_c 仍然显著升高 (65.4 K)，显示出对库仑伪势变化的极大韧性。这种稳健性源于 Nb_2N_3 系统中固有的强电子声子耦合，这主导了由 μ^* 引起的抑制效应。至关重要的是，所有计算出的 T_c 值远远超出传统超导区域，从而保持了该材料高温超导性的核心结论。

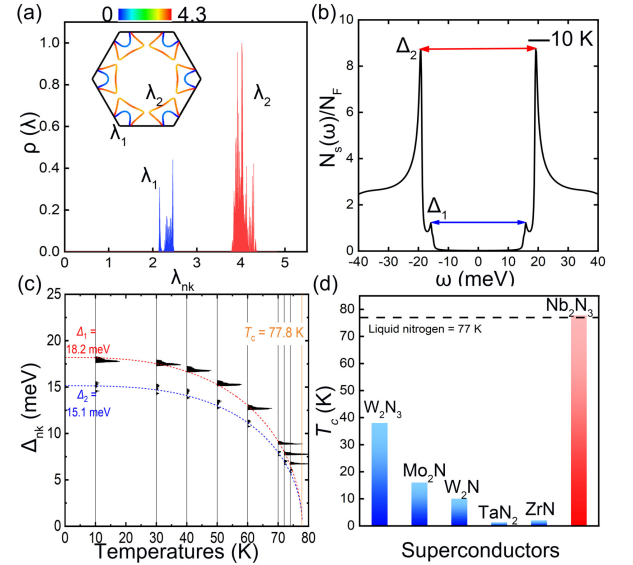


图 4. (a) 分布 $\rho(\lambda)$ 的 k -解析的 EPC 常数 λ_{nk} ，与投影到每个 FS 层上的 λ_{nk} 内置相关。 λ_{nk} 的两个分离区域表示为 λ_1 和 λ_2 。(b) 计算 Nb_2N_3 单层在超导状态下的归一化准粒子 DOS。(c) Nb_2N_3 单层的温度依赖性超导能隙分布。(d) 某些典型超导 TMN 的 T_c 值 [28–30, 63]。

由于单层系统中的维度降低以及 EPC 的内在各向异性，Allen-Dynes 公式中应用的各项同性近似可能无法准确捕捉 EPC 效应和超导间隙特性 [29]。为了研究这种各向异性对超导性能的影响，我们进一步通过基于电子-声子 Wannier-Fourier 插值的全各向异性 Migdal-Eliashberg 方程进行数值求解，这在 EPW 代

码中得以实现 [45–47]。如图 S7[48] 所示，最大局域化 Wannier 函数 (MLWF) 插值准确再现了从 DFT 计算获得的能带结构，从而为后续的 EPW 计算提供了可靠的基础。为了量化 EPC 的各向异性 [64]，我们计算了在每个费米面片上 EPC 强度 λ_{nk} 的相应投影，如图 4(a) 所示。观察到 FM 上的 λ_{nk} 分布显著各向异性，具有两个不同的区域：一个较小的区域 λ_1 ，在 2.1-2.5 的范围内，与源自铌原子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的 FS2 层相关联；以及一个较大的区域 λ_2 ，在 4.0-4.3 的范围内，也与铌的 $d_{xy}+d_{x^2-y^2}$ 轨道的 FS1 层相关。这种行为与多能隙超导体 MgB_2 [65] 和 LiBC [59] 不同，在这些超导体中，费米面源自不同的轨道，导致各向异性分布。这种各向异性的主要原因是费米能级附近的电子主要由 FS1 贡献，从而在这张面上产生更大的电声子耦合。

然后，图 4(b) 展示了 Nb_2N_3 单层在 10K 时的归一化准粒子 DOS。很明显， Nb_2N_3 展现出高度各向异性的双能隙特性，如超导 DOS 分别在 16 meV 和 19 meV 处显示两个峰所示，这与图 4(c) 中计算出的超导能隙相吻合。各向异性 Eliashberg 方程在不同温度下的解进一步确定了超导间隙 Δ_{nk} [见图 4(c)]。发现两个 Δ_{nk} 明显存在，并且它们都在临界温度约为 77.8K 的 T_c 处消失，这显著大于从强耦合 Allen-Dynes 公式获得的结果 (68.9K)。这一点强调了在表征 Nb_2N_3 单层超导特性时各向异性效应的重要性。在零温极限下， Nb_2N_3 单层的较大超导间隙估计为 $\Delta_1 = 18.2$ meV，表明库珀配对显著，其比值为 $2\Delta_1/k_B T_c = 5.4 > 3.5$ ，而较小的间隙 $\Delta_2 = 15.1$ meV 的比值为 $2\Delta_2/k_B T_c = 5.4 > 3.5$ [64]。通过使用 $\Delta(T) = \Delta(T=0)[1 - (T/T_c)^p]^{0.5}$ 拟合温度依赖性，其中 $\Delta(T=0)$ 是零温下的能隙， p 是拟合指数，我们得到了 $p_1 = 1.8$ 和 $p_2 = 2.0$ 。我们注意到 p 大于 1.5，表明该超导体的超导能隙相对较大。此外，在接近 T_c 的区域，超导能隙对温度变化极为敏感。因此， Nb_2N_3

可能被用作超导开关设备 [66, 67]。此外，我们将之前报道的二维二元超导体，特别是 TMNs 的 T_c 值进行了比较，如图 4(d) 所示。值得注意的是， Nb_2N_3 单层在这些材料中表现出最高的 T_c 为 77.8 K。这一显著的 T_c 超过了液氮温度 (77 K)，并创下了二维二元超导体最高 T_c 的新纪录，表明 2D Nb_2N_3 超导体可能是未来应用的有前景候选材料，特别是在纳米超导领域。

IV. 结论

总结来说，我们报告了一系列从剥离铌氮 ($\text{Nb}_x\text{N}_{x+1}$ ($x=1-4$)) 块体材料中获得的二维单层结构，并通过第一性原理计算进行了研究。四个单层： NbN_2 ， Nb_2N_3 ， Nb_3N_4 和 Nb_4N_5 被发现是动态稳定的。发现这些单层表现出以前未探索过的声子介导的超导性，预测 Nb_2N_3 具有最高的 T_c 。对 Nb_2N_3 单层的详细分析表明，与 N 原子相关的声子，以及来自 N- p 和 Nb- d 轨道的电子耦合，有助于形成强 EPC (电子—声子耦合)，这对于实现高温超导性至关重要。完全各向异性的 Eliashberg 理论揭示了 Nb_2N_3 单层表现出显著的声子耦合各向异性以及独特的双间隙超导状态，这使得 Nb_2N_3 达到了二元超导体中记录最高的 T_c 77.8 K。这些发现为过渡金属氮化物单层的超导机制提供了新的见解，并开辟了纳米尺度超导器件应用的新途径。

V. 致谢

我们感谢中国国家自然科学基金 (批准号：12074153 和 12204202)、江苏省自然科学基金 (批准号：BK20220679) 以及江苏省高等学校自然科学基金 (批准号：22KJB140010) 的支持。

-
- [1] J. M. Lu, O. Zheliuk, I. Leermakers, N. F. Q. Yuan, U. Zeitler, K. T. Law, and J. T. Ye, Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS_2 , *Science* **350**, 1353 (2015).
 - [2] X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J.-H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forró, J. Shan, and K. F. Mak, Ising pairing in superconducting NbSe_2 atomic layers, *Nat. Phys.* **12**, 139 (2016).
 - [3] D. Qiu, C. Gong, S. Wang, M. Zhang, C. Yang, X. Wang, and J. Xiong, Recent Advances in 2D Superconductors, *Adv. Mater.* **33**, 2006124 (2021).
 - [4] Z. Lu, T. Han, Y. Yao, A. P. Reddy, J. Yang, J. Seo, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Fu, and L. Ju, Fractional quantum anomalous Hall effect in multilayer graphene, *Nature* **626**, 759 (2024).
 - [5] Y. Jiang, H. Wang, K. Bao, Z. Liu, and J. Wang, Monolayer V_2MX_4 : A New Family of Quantum Anomalous Hall Insulators, *Phys. Rev. Lett.* **132**, 106602 (2024).
 - [6] W.-Y. Tong, S.-J. Gong, X. Wan, and C.-G. Duan, Concepts of ferrovalley material and anomalous valley Hall effect, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016).
 - [7] P. Jiang, L. Kang, Y.-L. Li, X. Zheng, Z. Zeng, and S. Sanvito, Prediction of the two-dimensional Janus ferrovalley material LaBrI , *Phys. Rev. B* **104**, 035430 (2021).
 - [8] P. Jiang, X. Tao, H. Hao, Y. Liu, and Z. Zeng, Two-dimensional centrosymmetrical antiferromagnets for spin photogalvanic devices, *npj Quantum Inf.* **7**, 21 (2021).
 - [9] X. Tao, P. Jiang, H. Hao, X. Zheng, L. Zhang, and Z. Zeng, Pure spin current generation via photogalvanic effect with spatial inversion symmetry, *Phys. Rev. B* **102**, 081402 (2020).
 - [10] C. Xu, J. Feng, S. Prokhorenko, Y. Nahas, H. Xiang, and L. Bellaiche, Topological spin texture in Janus monolayers of the chromium trihalides $\text{Cr}(\text{I}, \text{X}_3)$, *Phys. Rev. B* **101**, 060404(R) (2020).

- [11] Y.-T. Hsu, A. Vaezi, M. H. Fischer, and E.-A. Kim, Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nat. Commun.* **8**, 1 (2017).
- [12] J.-Y. You, B. Gu, G. Su, and Y. P. Feng, Two-dimensional topological superconductivity candidate in a van der Waals layered material, *Phys. Rev. B* **103**, 104503 (2021).
- [13] C. Yang, Y. Liu, Y. Wang, L. Feng, Q. He, J. Sun, Y. Tang, C. Wu, J. Xiong, W. Zhang, X. Lin, H. Yao, H. Liu, G. Fernandes, J. Xu, J. M. Valles, J. Wang, and Y. Li, Intermediate bosonic metallic state in the superconductor-insulator transition, *Science* **366**, 1505 (2019).
- [14] Y. Liu, S. Qi, J. Fang, J. Sun, C. Liu, Y. Liu, J. Qi, Y. Xing, H. Liu, X. Lin, L. Wang, Q.-K. Xue, X. C. Xie, and J. Wang, Observation of in-plane quantum Griffiths singularity in two-dimensional crystalline superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 137001 (2021).
- [15] Y. Saito, T. Nojima, and Y. Iwasa, Highly crystalline 2D superconductors, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1 (2016).
- [16] J. Bekaert, A. Aperis, B. Partoens, P. M. Oppeneer, and M. V. Milošević, Evolution of multigap superconductivity in the atomically thin limit: Strain-enhanced three-gap superconductivity in monolayer MgB_2 , *Phys. Rev. B* **96**, 094510 (2017).
- [17] J.-J. Zhang, B. Gao, and S. Dong, Strain-enhanced superconductivity of MoX_2 ($x = \text{S or Se}$) bilayers with no intercalation, *Phys. Rev. B* **93**, 155430 (2016).
- [18] C.-S. Lian, C. Si, J. Wu, and W. Duan, First-principles study of Na-intercalated bilayer NbSe_2 : Suppressed charge-density wave and strain-enhanced superconductivity, *Phys. Rev. B* **96**, 235426 (2017).
- [19] R. Peng, H. Xu, S. Tan, H. Cao, M. Xia, X. Shen, Z. Huang, C. Wen, Q. Song, T. Zhang, et al., Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering, *Nat. Commun.* **5**, 5044 (2014).
- [20] D. Ding, Z. Qu, X. Han, C. Han, Q. Zhuang, X.-L. Yu, R. Niu, Z. Wang, Z. Li, Z. Gan, J. Wu, and J. Lu, Multivalley superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nano Lett.* **22**, 7919 (2022).
- [21] E. J. Telford, J. C. Russell, J. R. Swann, B. Fowler, X. Wang, K. Lee, A. Zangibadi, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Nuckolls, P. Batail, X. Zhu, J. A. Malen, C. R. Dean, and X. Roy, Doping-Induced Superconductivity in the van der Waals Superatomic Crystal $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$, *Nano Lett.* **20**, 1718 (2020).
- [22] Y.-L. Li, E. Stavrou, Q. Zhu, S. M. Clarke, Y. Li, and H.-M. Huang, Superconductivity in the van der Waals layered compound PS_2 , *Phys. Rev. B* **99**, 220503 (2019).
- [23] P. Baidya, D. Sahani, H. K. Kundu, S. Kaur, P. Tiwari, V. Bagwe, J. Jesudasan, A. Narayan, P. Raychaudhuri, and A. Bid, Transition from three- to two-dimensional Ising superconductivity in few-layer NbSe_2 by proximity effect from van der Waals heterostacking, *Phys. Rev. B* **104**, 174510 (2021).
- [24] E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Manas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirolli, J. A. Silva-Guillén, N. Agrait, et al., Enhanced superconductivity in atomically thin TaS_2 , *Nat. Commun.* **7**, 11043 (2016).
- [25] S. C. De la Barrera, M. R. Sinko, D. P. Gopalan, N. Sivadas, K. L. Seyler, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. W. Tsen, X. Xu, D. Xiao, et al., Tuning Ising superconductivity with layer and spin-orbit coupling in two-dimensional transition-metal dichalcogenides, *Nat. Commun.* **9**, 1427 (2018).
- [26] C.-S. Lian, C. Si, and W. Duan, Unveiling Charge-Density Wave, Superconductivity, and Their Competitive Nature in Two-Dimensional NbSe_2 , *Nano Lett.* **18**, 2924 (2018).
- [27] X.-L. Qiu, J.-F. Zhang, H.-C. Yang, Z.-Y. Lu, and K. Liu, Superconductivity in monolayer Ba_2N electride: First-principles study, *Phys. Rev. B* **105**, 165101 (2022).
- [28] D. Campi, S. Kumari, and N. Marzari, Prediction of phonon-mediated superconductivity with high critical temperature in the two-dimensional topological semimetal W_2N_3 , *Nano Lett.* **21**, 3435 (2021).
- [29] J. Chen and Y. Ge, Emergence of intrinsic superconductivity in monolayer W_2N_3 , *Phys. Rev. B* **103**, 064510 (2021).
- [30] Y. Guo, J. Peng, W. Qin, J. Zeng, J. Zhao, J. Wu, W. Chu, L. Wang, C. Wu, and Y. Xie, Freestanding cubic ZrN single-crystalline films with two-dimensional superconductivity, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 10183 (2019).
- [31] Z. S. Pereira, G. M. Faccin, and E. Z. da Silva, Strain-induced multigap superconductivity in electrene Mo_2N : a first principles study, *Nanoscale* **14**, 8594 (2022).
- [32] L. Yan, B.-T. Wang, X. Huang, Q. Li, K. Xue, J. Zhang, W. Ren, and L. Zhou, Surface passivation induced a significant enhancement of superconductivity in layered two-dimensional MSi_2N_4 ($M = \text{Ta}$ and Nb) materials, *Nanoscale* **13**, 18947 (2021).
- [33] A. S. Cooper, E. Corenzwit, L. D. Longinotti, B. T. Matthias, and W. H. Zachariasen, Superconductivity: The Transition Temperature Peak Below Four Electrons per Atom, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **67**, 313 (1970).
- [34] A. Puthirath Balan, S. Radhakrishnan, C. F. Woellner, S. K. Sinha, L. Deng, C. d. I. Reyes, B. M. Rao, M. Paulose, R. Neupane, A. Apte, et al., Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite, *Nat. Nanotech.* **13**, 602 (2018).
- [35] K. Jiang, J. Ji, W. Gong, L. Ding, J. Li, P. Li, B. Li, and F. Geng, Mechanical cleavage of non-van der Waals structures towards two-dimensional crystals, *Nat. Synth.* **2**, 58 (2023).
- [36] Y. Niu, K. Zhang, X. Cui, X. Wu, and J. Yang, Two-Dimensional Iron Silicide (FeSi_x) Alloys with Above-Room-Temperature Ferromagnetism, *Nano Lett.* **23**, 2332 (2023).
- [37] R. Friedrich, M. Ghorbani-Asl, S. Curtarolo, and A. V. Krashennnikov, Data-Driven Quest for Two-Dimensional Non-van der Waals Materials, *Nano Lett.* **22**, 989 (2022).
- [38] H. Gao, D. Zhou, L. Ping, Z. Wang, N. T. Hung, J. Cao, M. Geiwitz, G. Natale, Y. C. Lin, K. S. Burch, R. Saito, M. Terrones, and X. Ling, Downscaling of Non-Van der Waals Semimetallic W_5N_6 with Resistivity Preservation, *ACS Nano* **19**, 3362 (2025).
- [39] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).

- [40] G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [41] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [42] D. R. Hamann, Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
- [43] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, et al., Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
- [44] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, and S. Baroni, Quantum ESPRESSO toward the exascale, *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020).
- [45] F. Giustino, M. L. Cohen, and S. G. Louie, Electron-phonon interaction using Wannier functions, *Phys. Rev. B* **76**, 165108 (2007).
- [46] E. R. Margine and F. Giustino, Anisotropic Migdal-Eliashberg theory using Wannier functions, *Phys. Rev. B* **87**, 024505 (2013).
- [47] S. Poncé, E. R. Margine, C. Verdi, and F. Giustino, EPW: Electron-phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions, *Comput. Phys. Commun.* **209**, 116 (2016).
- [48] See supplementary material: the supplementary computational details and theory; phonon spectrum of NbN bulk, NbN₂, Nb₂N₃, Nb₃N₄, and Nb₄N₅ monolayer; total electron density of states at the Fermi level $N(E_F)$, logarithmic frequency average $\omega_{\log}$ and superconducting critical temperature calculated by McMillan-Allen-Dynes equation T_c of NbN bulk, NbN₂, Nb₂N₃, Nb₃N₄, and Nb₄N₅ monolayer; AIMD simulations of the Nb₂N₃ monolayer; eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ and electron phonon coupling $\lambda(\omega)$ by the Wannier interpolation; comparison of band structure obtained by density functional theory (DFT) and interpolation with maximally localized Wannier functions.
- [49] H. J. Goldschmid, *Interstitial alloys* (Springer, 2013).
- [50] K. R. Babu and G.-Y. Guo, Electron-phonon coupling, superconductivity, and nontrivial band topology in nbn polytypes, *Phys. Rev. B* **99**, 104508 (2019).
- [51] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater.* **23**, 4248 (2011).
- [52] R. Wang, Y. Yu, S. Zhou, H. Li, H. Wong, Z. Luo, L. Gan, and T. Zhai, Strategies on Phase Control in Transition Metal Dichalcogenides, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802473 (2018).
- [53] P. Jiang, X. Zheng, L. Kang, X. Tao, H.-M. Huang, X. Dong, and Y.-L. Li, Mn₂P₂S₃Se₃: a two-dimensional Janus room-temperature antiferromagnetic semiconductor with a large out-of-plane piezoelectricity, *J. Mater. Chem. C* **11**, 2703 (2023).
- [54] P. Jiang, L. Kang, X. Zheng, Z. Zeng, and S. Sanvito, Computational prediction of a two-dimensional semiconductor SnO₂ with negative Poisson's ratio and tunable magnetism by doping, *Phys. Rev. B* **102**, 195408 (2020).
- [55] S. Hastrup, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C. Riis-Jensen, J. Gath, K. W. Jacobsen, J. J. Mortensen, T. Olsen, and K. S. Thygesen, The Computational 2D Materials Database: high-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals, *2D Mater.* **5**, 042002 (2018).
- [56] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT, *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
- [57] P. Shan, L. Ma, X. Yang, M. Li, Z. Liu, J. Hou, S. Jiang, L. Zhang, L. Shi, P. Yang, C. Lin, B. Wang, J. Sun, H. Guo, Y. Ding, H. Gou, Z. Zhao, and J. Cheng, Molecular Hydride Superconductor BiH₄ with T_c up to 91 K at 170 GPa, *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 4375 (2025).
- [58] C. Deng, M. Wang, H. Huang, M. Xu, W. Zhao, M. Du, H. Song, and T. Cui, High- T_c superconductors in the ternary Sr-Hf/Zr-H system at high pressure, *Phys. Rev. B* **109**, 184516 (2024).
- [59] P. Modak, A. K. Verma, and A. K. Mishra, Prediction of superconductivity at 70 K in a pristine monolayer of LiBC, *Phys. Rev. B* **104**, 054504 (2021).
- [60] W. L. McMillan, Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [61] R. Dynes, McMillan's equation and the T_c of superconductors, *Solid State Commun.* **10**, 615 (1972).
- [62] P. B. Allen and R. C. Dynes, Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [63] J. Bekaert, C. Sevik, and M. V. Milošević, First-principles exploration of superconductivity in mxenes, *Nanoscale* **12**, 17354 (2020).
- [64] D.-B. Zha, P. Jiang, H.-M. Huang, and Y.-L. Li, Refined phase diagram and kagome-lattice superconductivity in Mg-Si system, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 114805 (2023).
- [65] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, and S. G. Louie, First-principles calculation of the superconducting transition in MgB₂ within the anisotropic Eliashberg formalism, *Phys. Rev. B* **66**, 020513 (2002).
- [66] B. V. Fine, Temperature dependence of the superconducting gap in high- T_c cuprates, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157005 (2005).
- [67] J. R. Clem, Effects of energy gap anisotropy in pure superconductors, *Annals of Physics* **40**, 268 (1966).