

砷化镓离子团簇的稳定性研究*

杨建宋 李宝兴

(杭州师范学院物理系, 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 微流控芯片研究所, 杭州 310036)

(2006 年 3 月 31 日收到, 2006 年 8 月 3 日收到修改稿)

采用全势能线性糕模轨道分子动力学方法, 详细研究了砷化镓离子团簇 $Ga_n As_n$ ($n = 4, 5, 6$) 的几何结构和稳定性. 分别找到了这些离子团簇的最低能量结构. 通过计算发现这些结构明显不同于中性团簇的基态结构. 还发现离子团簇的其他稳定结构与对应的中性结构相比也有较大的结构畸变. 在这些砷化镓离子团簇中, 相对于砷原子而言, 镓原子更容易处在帽原子的位置上.

关键词: 离子团簇, 基态结构, 稳定性

PACC: 7115F, 7125W, 7320

1. 引言

半导体中性和离子团簇的研究在过去十多年里一直是一个非常活跃的研究领域. 用理论方法系统地研究其物理和化学性质具有很大的挑战性. 尤其像砷化镓 ($GaAs$) 这样的混合型团簇, 即使只包含少数几个原子, 由于其几何构形上的组合复杂性, 要全局搜索其基态结构仍有较大难度. 然而, 由于这些半导体团簇在科学和技术上有广泛的应用价值^[1], 科技工作者仍然做出了巨大的努力, 对它们进行了理论和实验研究, 并取得了一些进展.

对 $Ga_4 As_4$ 中性团簇, Mohammad 等^[2]用从头计算分子轨道动力学方法研究过 3 个结构, 这 3 个结构分别具有 T_d , C_i 和 D_{2d} 对称性. Song 等^[3]也用同样方法分析了另外 6 种结构的稳定性. 而 Vasiliev 等^[4]在局域密度近似框架下用随时间变化的密度泛函理论研究了两个 $Ga_4 As_4$ 团簇结构的吸收谱. 文献 [3] 指出, $Ga_4 As_4$ 团簇的基态结构是一个菱形棱柱对称结构. 但其他更多的学者认为, Mohammad 的 C_i 对称结构将是其最低能量结构^[2-9]. 赵卫等^[10]用全势能线性糕模轨道分子动力学 (FP-LMTO-MD) 方法计算了 $Ga_4 As_4$ 团簇结构, 发现 $Ga_4 As_4$ 团簇的基态结构是一个新的带边帽的五边形双锥体结构, 其结合能比具有 C_i 对称性的结构还要低很多.

对 $Ga_5 As_5$ 团簇, Lou 等^[5]用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 得到了两个结合能较低的结构, 其基态结构为一个带四帽的三棱柱结构. Andreoni^[7]曾研究过 3 种结构, 而 Yi^[11]用第一性原理赝势计算方法研究过一种立方结构. 与 $Ga_4 As_4$ 团簇研究相类似, Vasiliev 等^[4]同样研究了两个 $Ga_5 As_5$ 团簇结构的吸收谱. 赵卫等^[12, 13]也用 FP-LMTO-MD 方法研究了 $Ga_5 As_5$ 团簇的结构, 发表了有关中性 $Ga_5 As_5$ 团簇的 27 个稳定结构, 其基态结构是一个双帽立方体结构. 同样, 他们用相同的方法计算了中性 $Ga_6 As_6$ 的 9 个稳定结构, 找到新的最低能量结构.

以上所有这些理论研究工作都限于中性 $Ga_n As_n$ 团簇. 实际上, 20 世纪 80 年代, 在实验上就用激光蒸发技术产生了 $GaAs$ 中性团簇以及它们的正负离子团簇. Smally 和他的合作者^[14-16]最早在实验上产生了 $GaAs$ 中性团簇及其正负离子. 2001 年 Taylor 等^[17]对 $Ga_2 As_2^-$ 和 $Ga_3 As_3^-$ 负离子团簇进行了光电子谱研究. 2005 年 Zhu^[18]用 CASSCF/DFT/CCSD(T) 方法对 $Ga_2 As_2$, $Ga_2 As_2^+$, $Ga_2 As_2^-$ 团簇的低电子态光谱性质进行过分析研究. 但到目前为止, 我们还没有看到有关 $Ga_n As_n$ ($n > 3$) 离子团簇结构及其稳定性的研究报道, 因此非常有必要对 $Ga_n As_n$ 离子团簇的结构和物理性质开展研究.

* 全国优秀博士学位论文作者专项基金 (批准号: 200320), 国家自然科学基金 (批准号: 10575026) 和浙江省自然科学基金 (批准号: R405097) 资助的课题.

本文中用 FP-LMTO-MD 方法对 Ga_nAs_n 离子团簇 ($n = 4, 5, 6$) 进行了研究, 主要目的是寻找其基态结构、研究其稳定性并探讨带电对团簇所带来的影响。

2. 方 法

FP-LMTO-MD 方法是一种在局域密度近似下求解 Kohn-Sham 方程的自洽迭代方法^[19-22]。在分子动力学计算过程中, 实空间被划分成两个部分: 以原子核为中心的一个个非交叠的糕模球和剩余的球间隙区。线性糕模轨道在糕模球内是缀加的 Hankel 函数, 但在间隙区内不是^[23-26]。当总能量变化小于 10^{-5} a. u. 和作用力小于 10^{-3} a. u. 时, 被认为它们已达到自洽收敛。这种方法的详细介绍可查阅文献^[23-28]。我们曾经用这种先进方法对中等以下 Si_n 团簇和 Ge_n 团簇进行过全面的研究, 所得的结果与用其他先进的分子动力学方法计算结果一致^[29, 30]。本文中我们用该方法得到了许多全新的异构体, 为了说明问题, 下面仅分析部分有代表性的结构。

3. 结构及讨论

一部分初始几何构形是用随机方法产生的, 另一部分初始构形则是借用中性 $GaAs$ 团簇的稳定结构, 并对砷和镓两种原子进行不同的交换和组合后形成。对这些初始几何构形, 用上述针对离子的分子动力学方法进行无任何约束的结构优化计算。当达到自洽收敛条件后, 可得到大量的离子性稳定结构。图 1、图 2 和图 3 给出了我们得到的部分有代表性的稳定结构。它们相对于基态结构的能量值和最高已占据分子轨道与最低未占据分子轨道能隙 E_g 列在表 1 中。

对正负 Ga_4As_4 团簇离子, 我们各选择了具有较大结合能和有明显几何特点的 8 个结构。它们按结合能大小依次用字母从 A 到 H 顺序排列, 如图 1 所示。正离子 Ga_4As_4 团簇的最低能量结构 4A+ 是一个具有 C_{2v} 对称的准平面结构。4 个 As 原子组成一个平面四边形, 另外 4 个 Ga 原子处在 4 个边帽位置上。这个结构是非常稳定的, 其他 3 个类平面结构 4B+, 4C+, 4D+ 在能量上分别处于这一结构上方 7.09, 13.11 和 15.84 eV。仔细分析 4A+, 4B+, 4C+,

4D+ 的 4 个结构, 我们发现只有在 4A+ 结构中有 4 个镓原子处在帽原子位上, 其他 (4B+, 4C+, 4D+) 3 个结构只有 1 个或 2 个镓原子处在帽位置上。

按照它们的价键特性, 很容易理解其稳定性。镓原子只有 1 个 4p 电子, 而砷原子有 3 个 4p 电子, 因而在一个团簇中镓原子的成键数将会少于砷原子。当它们形成一个混合型团簇时, 镓原子将会成为帽原子, 因为帽原子需要成键数较少。我们的计算结果表明, 一个具有较大结合能的团簇, 其镓原子通常会处在面帽位置或边帽位置上, 因为帽原子只要较少的成键数。进一步计算表明, 在一个特定大小的团簇中, 随镓原子数的增加其稳定结构通常为一个平面结构。相反, 当砷原子数增加时我们将会获得一个三维结构。在混合的 Ga_nN_m 团簇中有类似的情况^[31, 32], 它们有许多类平面结构。 Ga_nN_m 同样是重要的半导体材料, 在 Ga_nAs_n 团簇和 Ga_nN_m 团簇之间存在许多相似性。对负离子团簇, 其基态结构 4A- 完全不同的, 它可以被看成是一个严重变形的双帽四边形双菱锥结构。事实上, 带帽的四边形双菱锥结构在中性 Ga_4As_4 团簇中就非常重要, 尽管它们不是十分稳定^[10]。中性 Ga_4As_4 团簇的最低能量结构是一个带边帽的四边形双菱锥结构^[10], 它与离子 Ga_4As_4 团簇的基态结构不同。

对其他 4 个正离子结构, 有 3 个 (4E+, 4F+, 4G+) 包含一个三角形的双菱锥结构。但 4H+ 又是一个类似于中性 Ga_4As_4 团簇基态结构的带边帽的五边形双菱锥结构。对负离子团簇结构, 有 5 个结构 (4B-, 4C-, 4E-, 4G-, 4H-) 带一个四边形双菱锥结构, 另外两个 (4D-, 4F-) 在结构中带三角形的双菱形。从表 1 中可以看到 4C-, 4D-, 4E- 的能级几乎是简并的。

当 $n = 5$ 时, 混合的 $GaAs$ 团簇比 Ga_4As_4 团簇具有更多的组合和换位结构。图 2 同样给出了具有较大结合能的 16 个离子 Ga_5As_5 团簇结构。这些结构和 Ga_4As_4 离子团簇一样在结构上有类似性, 大部分镓原子还是占据帽原子位置。从图 2 可以看到, 对于 Ga_5As_5 团簇, 无论是正离子还是负离子其基态均为带双帽的四角棱柱结构。但是负离子 5A- 比正离子 5A+ 在结构上有更大的畸变。对其他离子, 虽然有一些是类似的, 但正负离子团簇间不存在这样明显的对应关系。有必要注意 5D+, 5F+, 5H+, 5F- 和 5G- 这几个结构都包含一个带四帽的四边形双菱锥结构, 这与 Ge_{10} 团簇的基态结构相似。在单一元素构成

的团簇中通常会存在 T_d 对称,但在混合团簇中由于电荷的不对称性其结构会转变为 C_s 对称性. $5G^+$ 也是一个带四帽的四边形双菱锥体,但它的 4 个帽

原子位于同一平面上. $5C^+$, $5E^+$ 和 $5B^-$ 均是带三帽的五边形双菱锥结构. $5B^+$ 是一个带四帽的三角棱柱结构.令人感兴趣的是 $5E^-$ 是一个全新的结构.

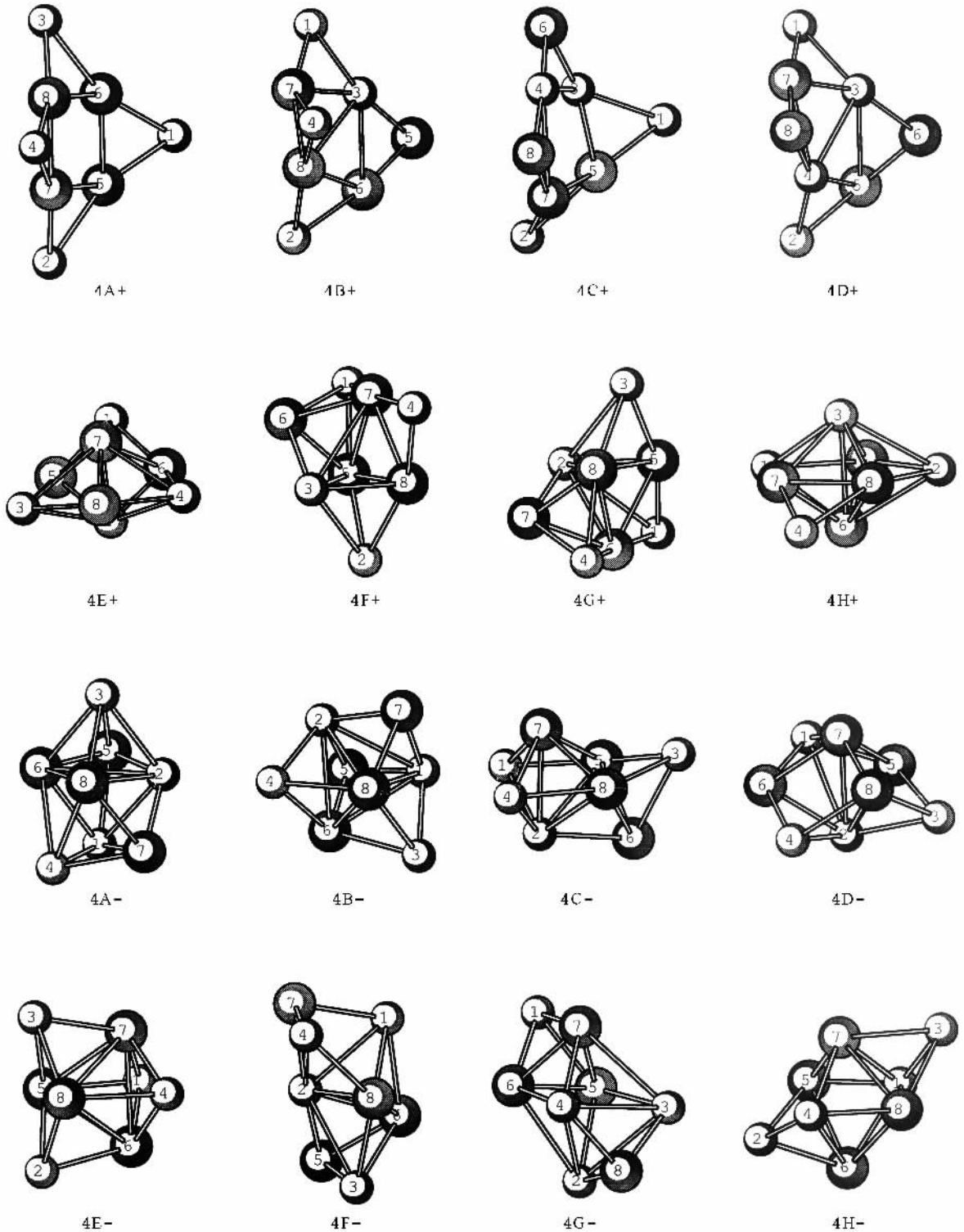


图 1 8 对具有较大结合能 Ga_4As_4 离子团簇的稳定结构 图中较大的圆圈表示砷原子,较小的圆圈表示镓原子

它有 1 个中心砷原子, 5 个镓原子位于一边, 而另外的 4 个砷原子位于另一边, 中心原子的成键数多达 9 个. 如果将中心的砷原子换成镓原子, 发现其结构是不稳定的.

对 Ga_6As_6 离子团簇, 其结构与 Ga_4As_4 和 Ga_5As_5 离子团簇的结构不同. 我们在图 3 中给出了具有较大结合能的 8 对结构. 它们中的大部分并不能由 Ga_4As_4 和 Ga_5As_5 离子团簇加上一些帽原子获得. 另

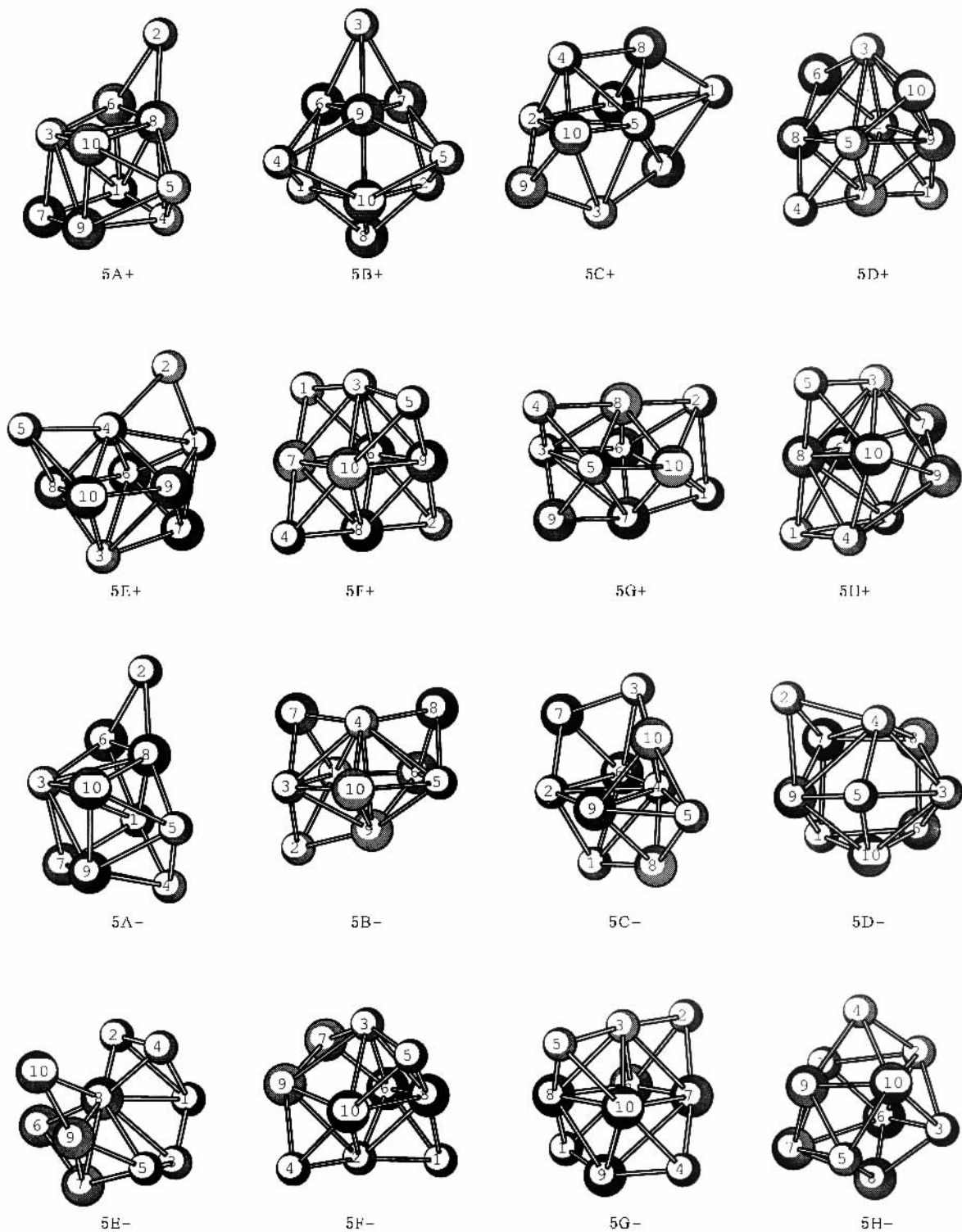


图 2 8 对具有较大结合能 Ga_5As_5 离子团簇的稳定结构 图中较大的圆圈表示砷原子, 较小的圆圈表示镓原子

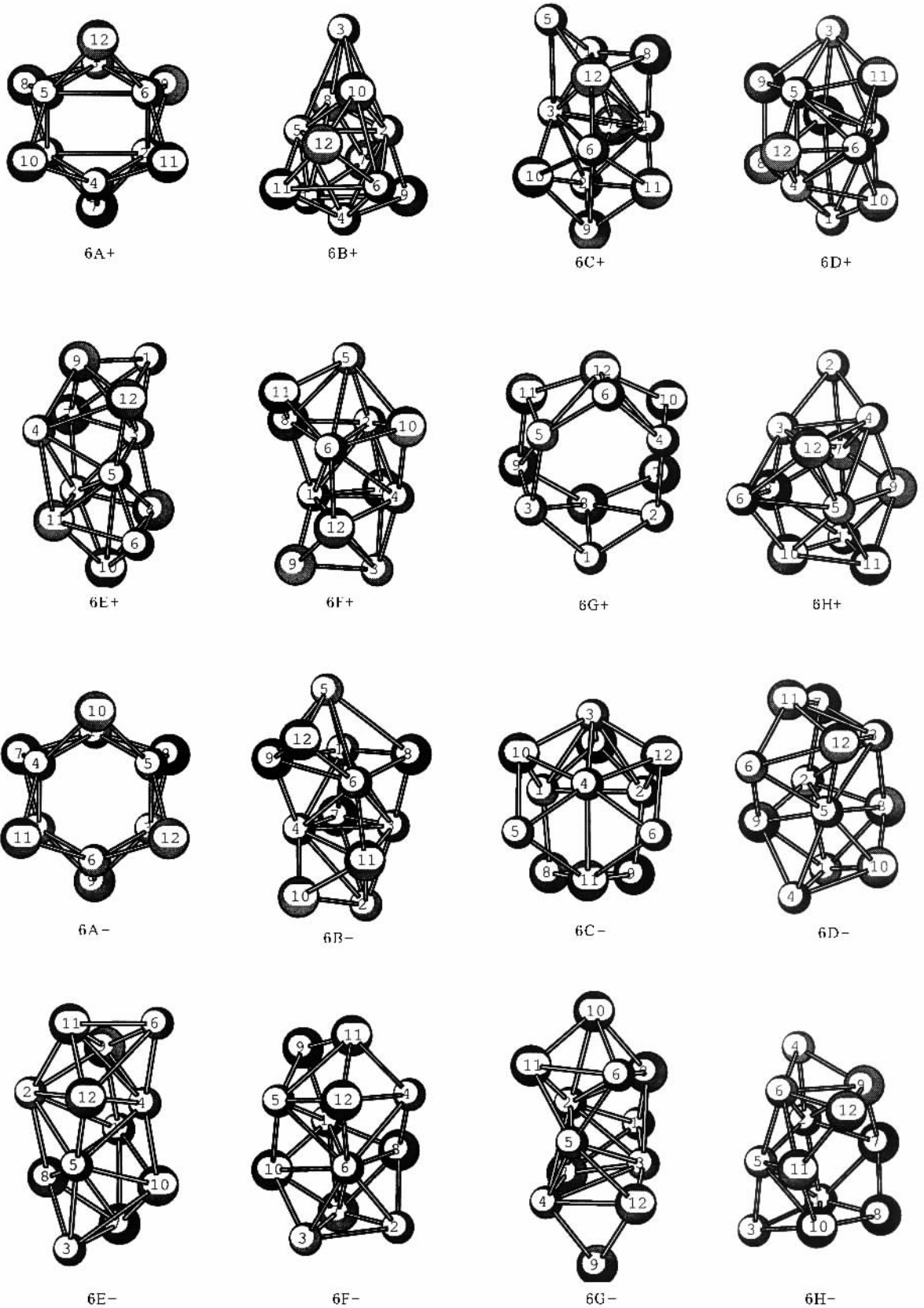


图3 8对具有较大结合能 Ga_6As_6 离子团簇的稳定结构 图中较大的圆圈表示砷原子,较小的圆圈表示镓原子

外, 正离子的大部分结构也与负离子不同. $6A^+$ 和 $6A^-$ 相应的是 Ga_6As_6 正离子团簇和负离子团簇的基态结构, 它们都是有 C_2 对称性的六角形反棱柱

结构, 但它们有不同的结构畸变. 很明显, 它们与中性 Ga_6As_6 团簇的基态结构完全不同^[13]. 其他的所有结构都具有低的 C_s 对称性.

表 1 Ga_nAs_n ($n = 4, 5, 6$) 团簇离子结构相对于基态的能量

结构	能量/eV	能隙/eV	结构	能量/eV	能隙/eV
4A+	0.00	1.17	4A-	0.00	1.10
4B+	7.09	0.69	4B-	0.18	1.42
4C+	13.11	1.01	4C-	1.09	1.16
4D+	15.84	0.98	4D-	1.09	1.22
4E+	16.95	0.46	4E-	1.10	1.13
4F+	18.81	1.27	4F-	1.18	1.09
4G+	18.82	1.07	4G-	1.71	1.54
4H+	18.86	1.09	4H-	2.22	1.01
5A+	0.00	1.20	5A-	0.00	1.28
5B+	6.37	1.16	5B-	0.22	1.05
5C+	6.45	1.06	5C-	0.28	0.94
5D+	9.23	1.56	5D-	0.34	1.33
5E+	9.44	1.36	5E-	0.37	1.30
5F+	10.68	1.69	5F-	0.63	0.88
5G+	11.24	1.25	5G-	0.73	1.46
5H+	13.19	1.29	5H-	0.95	1.02
6A+	0.00	0.40	6A-	0.00	1.77
6B+	1.31	0.62	6B-	1.26	0.62
6C+	2.63	0.62	6C-	1.28	0.73
6D+	2.73	0.92	6D-	1.32	0.82
6E+	3.94	0.40	6E-	2.85	0.94
6F+	5.35	1.28	6F-	2.98	0.97
6G+	9.00	0.50	6G-	3.83	1.00
6H+	11.82	1.15	6H-	4.74	0.96

注: 取基态的能量为零. $4A^+$, $4A^-$, $5A^+$, $5A^-$, $6A^+$ 和 $6A^-$ 态的总能量分别为 -451634.63 , -451814.03 , -564543.01 , -564760.65 , -677458.64 和 -677708.41 eV.

从表 1 可以看到, 图 1 和图 2 中的大部分结构具有大于 1 eV 的能隙, 但在图 3 中只有少数的结构具有这样大的能隙. 我们知道, 所有的离子结构均具有单个价电子的未充满壳层电子结构, 但它们对应的中性结构都具有 2 个价电子的满壳层电子结构. 在负离子团簇中增加的 1 个电子将占据最低的未占据分子轨道, 它将明显地影响能隙 E_g , 因此对负离子团簇的结构畸变将大于正离子团簇. 对比 $5A^+$, $5A^-$ 和 $6A^+$, $6A^-$, 可以看出这一点. 另外, 因为 $4A^+$ 特别稳定, 我们在图 4 中给出了它的电子态密度分布随能量的变化情况. 图 4 中每一个离散的能级用最大半宽度 0.05 eV 的高斯分布代替. 因为团簇仅有 8 个原子, 它展示了更多的分子特性.

对中性的和带电的 Ga_nAs_n 团簇, 由于两种不同元素的电荷不对称性, 在结构上或多或少存在一些畸变. 因此, 大部分结构具有 C_s 对称, 这与 Ge_n 团簇的情形相比较, 其对称性较低. 锗、镓和砷在元素周

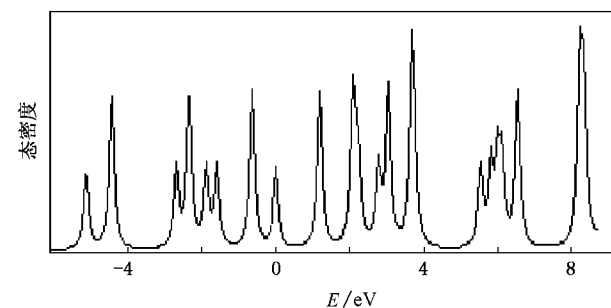


图 4 $4A^+$ 结构的电子态密度分布 费米能级 $E_F = 0$

期表中都属于同一个周期, 但它们具有不同的价电子数. 当镓和砷组合形成混合型 Ga_nAs_n 团簇时, 其团簇的电子数和 Ge_{2n} 团簇的电子数是一样的, 从而许多中性 Ga_nAs_n 团簇的稳定结构将与 Ge_{2n} 团簇的稳定结构有一一对应关系. 对带电的 Ga_nAs_n 团簇, 其结构畸变将更加明显.

4. 结 论

本文用 FP-LMTO-MD 方法对 Ga_nAs_n ($n = 4, 5, 6$) 离子团簇进行了研究, 找到了它们的最低能量结构. Ga_4As_4 的正离子团簇和负离子团簇其基态能量结构分别为带四帽的四边形结构和双帽四边形双菱

锥结构. 对正负 Ga_5As_5 离子团簇, 其最低能量结构均为畸变的带双帽的四角棱柱结构. 带电的 Ga_6As_6 团簇的基态结构是一个具有 C_2 对称性扭曲的六角反棱柱结构. 研究表明, 离子 GaAs 团簇的稳定结构与中性团簇不同, 镓原子更容易处在帽原子位置上, 形成一个严重畸变的结构.

- [1] Howes M J, Morgan D V 1985 *Gallium Arsenide: Materials, Devices, and Circuits* (New York: Wiley)
- [2] Al-Laham M A, Raghavachari K 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8770
- [3] Song K M, Ray A K, Khowash P K 1994 *J. Phys. B* **27** 1637
- [4] Vasiliev L, Ogut S, Chelikowsky J R 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8477
- [5] Lou L, Wang L, Chibante L P F *et al* 1994 *J. Chem. Phys.* **94** 8015
- [6] Graves R M, Scuseria G E 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 6602
- [7] Andreoni W 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4203
- [8] Lou L, Nordlander P, Smalley R E 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 1858
- [9] Piquini P, Canuto S, Fazzio A 1998 *Nanostruct. Matter.* **10** 635
- [10] Zhao W, Cao P L, Li B X *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 17138
- [11] Yi J Y 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 269
- [12] Zhao W, Cao P L 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 33
- [13] Zhao W, Cao P L 2001 *Phys. Lett. A* **288** 53
- [14] O'Brien S C, Liu Y, Zhang Q *et al* 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4074
- [15] Zhang Q L, Liu Y, Curl R F *et al* 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1670
- [16] Liu Y, Zhang Q L, Curl R F *et al* 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 7434
- [17] Taylor T R, Gomez H, Asmis K R *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4620
- [18] Zhu X L 2005 *Spectrochimica Acta A* **61** 2730
- [19] Methfessel M, Schilfsgaarde M V 1993 *Int. J. Mod. Phys. B* **7** 262
- [20] Methfessel M, Schilfsgaarde M V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4937
- [21] Methfessel M 1998 *Phys. Rev. B* **38** 1537
- [22] Methfessel M, Rodriguez C O, Anderson O K 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2009
- [23] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [24] Anderson O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060
- [25] Anderson O K, Woolley R G 1975 *Mol. Phys.* **26** 905
- [26] Springborg M, Anderson O K 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7125
- [27] Li Y L, Luo C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2589 (in Chinese) [李延龄、罗成林 2002 物理学报 **51** 2589]
- [28] Liu Y Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 592 (in Chinese) [刘玉真 2004 物理学报 **53** 592]
- [29] Li B X, Cao P L 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15788
- [30] Li B X, Cao P L, Zhan S C 2003 *Phys. Lett. A* **316** 252
- [31] Li B X, Cao P L 2004 *Phys. Lett. A* **328** 364
- [32] Song B, Cao P L, Li B X 2003 *Phys. Lett. A* **315** 308

Study of the stability of gallium-arsenic ion clusters^{*}

Yang Jian-Song Li Bao-Xing

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology of Ministry of Education ,
Microfluidic Chip Institute , Department of Physics , Hangzhou Teachers College , Hangzhou 310036 , China)

(Received 31 March 2006 ; revised manuscript received 3 August 2006)

Abstract

Using full-muffin-tin-orbital molecular-dynamics method , the electronic and geometric structures of Ga_nAs_n ($n = 4, 5, 6$) ion clusters and their stability have been investigated in detail. The lowest energy structures are found. Our calculations suggest that they are obviously different from the ground state structures of their corresponding neutral clusters. In addition , the stable ionic structures have more severe structural distortion than the neutral structures. Gallium atoms occupy the cap atom positions more easily than arsenic atoms in the mixed Ga_nAs_n clusters.

Keywords : ion clusters , ground-state structure , stability

PACC : 7115F , 7125W , 7320

^{*} Project supported by the Foundation for Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China (Grant No. 200320) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575026) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. R405097).