

Ga₆N₆ 团簇结构性质的理论计算研究*

郝静安[†] 郑浩平

(同济大学玻耳固体物理研究所, 上海 200092)
(2003 年 6 月 13 日收到, 2003 年 7 月 16 日收到修改稿)

在密度泛函理论的基础上, 对 Ga₆N₆ 团簇进行了第一性原理、全电子、从头计算, 得到了 10 种可能的三维空间结构及其电子结构. 其中最稳定结构的一对 GaN 原子的平均结合能为 9.748 eV, 因此是可能存在的. 但与他人计算的 Ga₃N₃ 和 Ga₅N₅ 相比, Ga₆N₆ 团簇可能不属于“幻数”团簇. 最稳定结构的 Ga₆N₆ 团簇的费米面是部分占有的, 能量为 $E_F = -5.2972$ eV, 因此具有“金属性”, 但没有自旋磁矩. 我们还计算了该结构的 Ga₆N₆ 团簇的亲势、电离能和电子跃迁能. 这将有助于对 Ga_nN_n 团簇系列的结构和性质随 n 变化的研究.

关键词: GaN, 团簇, 电子结构

PACC: 3640, 7115A

1. 引 言

近来, GaN 被确认为一种重要的宽能隙半导体. 其在蓝光到紫外光光电器件及高温、大功率、长寿命电子器件方面都有巨大的应用前景; 在短波长光致发光二极管、半导体激光器及光探测器、光学数据存储、高速大功率电子器件、紫外探测器等领域都有广阔的应用前景. 我们已对 GaN 晶体的电子结构做过计算研究^[1], 得到了与实验值相符合的 GaN 晶体禁带宽度等性质.

然而 GaN 在微电子等方面的应用要求我们对 GaN 团簇的物理和化学性质有足够的了解. 但理论方面对 GaN 团簇的研究仍很有限^[2-5], 仅限于一些 Ga_nN_m ($n, m \leq 5$) 的小团簇. 其中, Belbruno^[2], Kandalam 等^[3], Song 和 Cao^[4] 分别计算了 Ga₃N₃ 团簇, 得到了不同的稳定结构. Song 和 Cao^[4] 的结果是一种三维结构, 其能量比其他人得到的结果低; Song 和 Cao^[5] 还利用 FP-LMTO 方法计算了 Ga₅N₅ 团簇的结构, 得到了一种平面稳定结构.

据我们所知, 目前还没有 Ga₆N₆ 团簇性质理论计算研究的报道. 本文从第一性原理出发, 用“自由团簇算法”对 Ga₆N₆ 团簇进行了结构和能量的研

究. 希望能够通过这项研究提供更多的对 Ga_nN_n 小团簇性质的深入理解.

2. 理论和计算方法

我们的“自由团簇算法”基于密度泛函理论^[6,7]. 一个含 N 个电子和 M 个固定原子核的系统的基态能量可写成

$$E[\rho] = T_m[\rho] + E_{xc}[\rho] + \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - 2 \sum_{j=1}^M \int \frac{\rho(\mathbf{r})Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} d\mathbf{r} + \sum_{i \neq j}^M \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \quad (1)$$

本文采用原子单位制, $e^2 = 2$, $\hbar = 1$, $2m_e = 1$, 这里 e 为电子电荷, \hbar 是普朗克常数, m_e 为电子质量. 本文中, 上标 σ 表示自旋, 下标 xc 表示交换-关联作用. 在 (1) 式中, $T_m[\rho]$ 是 N 个“无相互作用单电子”的总动能, $E_{xc}[\rho]$ 是交换-关联能, 我们采用局域自旋密度近似 (LSDA), 使用由 Rajagopal 等^[8] 再参数化的 von Barth 和 Hedin 交换-关联势公式^[9]. 采用上述交换-关联势的理由如下: (1) 本文主要研究 Ga₆N₆ 团簇的空间结构和电子结构, 不想涉及各种不同交换-关联势对计算结果的影响. (2) 我们在文献 [1] 中利用这种形式的交换-关联势得到了与实验结果相符的 GaN 晶体能带结构分布和禁带宽度. 每个“无相

* 上海市科学技术发展基金(批准号: 00JC14051)资助的课题.

[†] E-mail: haoja101@163.com

相互作用单电子¹⁰可用一个定态单电子波函数 $\phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 表示,系统总电荷密度和总动能分别是各个无相互作用单电子的电荷密度和动能之和,

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \rho^{\text{up}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{dn}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\kappa(\text{已占据的})} |\phi_{\kappa}^{\text{up}}(\mathbf{r})|^2 \\ &\quad + \sum_{m(\text{已占据的})} |\phi_m^{\text{dn}}(\mathbf{r})|^2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T_m[\rho] &= \sum_{\kappa(\text{已占据的})} \int \phi_{\kappa}^{\text{up}*}(\mathbf{r}) (\nabla^2) \phi_{\kappa}^{\text{up}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \sum_{m(\text{已占据的})} \int \phi_m^{\text{dn}*}(\mathbf{r}) (\nabla^2) \phi_m^{\text{dn}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3)$$

在总电荷守恒条件下,把(1)式对 $\phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 变分,即得到著名的 Kohn-Sham 方程

$$\begin{aligned} \left\{ -\nabla^2 + 2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 2 \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right. \\ \left. + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right\} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_n^{\sigma} \Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (4)$$

本文的计算就是把单电子波函数 $\Phi_n^{\sigma}(\mathbf{r})$ 用一组高斯基展开,对 Ga₆N₆ 团簇自洽求解方程(4).这里所用的 Ga 原子和 N 原子优化的高斯基组与文献[1]中相同.

3. 计算结果和讨论

3.1. 空间结构

为了得到 Ga₆N₆ 团簇的稳定结构,我们确定了 7 种可能的三维初始结构.这些初始结构的确定是基于对 GaN 晶体的研究^[1]和对文献[2—5]的借鉴.初始原子间距参考了 GaN 晶体晶格常数的实验确定值^[10]: $a = 0.319 \text{ nm}$, $c = 0.5189 \text{ nm}$, $\mu = 0.377$.再根据计算结果所得到的单个原子的受力来调整团簇中原子的位置,重新计算.最后我们计算得到了 10 种可能的 Ga₆N₆ 团簇结构.这些结构及其基态总能量已在图 1 中给出.当然,我们不能说已给出所有可能的 Ga₆N₆ 团簇亚稳态结构,可能还存在一些图 1 中没有显示的亚稳态结构.

在图 1 所示的 10 种结构中,结构(1)的基态能量最低: $E_G = -322597.61 \text{ eV}$.为了便于讨论,我们在图 1(1)中用数字标出了各原子的编号.表 1 给出了结构(1)中 12 个原子的编号、原子类型及相应的位置坐标.第 2 个原子(N)和第 7 个原子(Ga)之间的原子间距最小,其距离为 0.1905 nm ;第 8 个原子

(N)和第 10 个原子(N)之间的原子间距最大,其距离为 0.5575 nm .

表 1 Ga₆N₆ 团簇结构(1)的原子坐标

序号	原子	X/nm	Y/nm	Z/nm
1	Ga	0.0000	-0.0047	0.0087
2	N	0.0003	-0.0001	0.3274
3	Ga	0.0000	0.1840	0.2619
4	N	0.0000	0.1842	0.0640
5	Ga	0.1580	-0.0967	0.2645
6	N	0.1628	-0.0951	0.0663
7	Ga	-0.1571	-0.0871	0.2645
8	N	-0.1621	-0.0893	0.0663
9	Ga	0.1582	0.2761	0.0003
10	N	0.1630	0.2813	0.3266
11	Ga	-0.1581	0.2767	0.0003
12	N	-0.1621	0.2718	0.3266

为了验证团簇真实存在的可能性,我们利用相同的高斯基组分别计算了孤立 Ga 原子和 N 原子的能量,得到的结果为 $E_{\text{Ga}} = -52283.87 \text{ eV}$, $E_{\text{N}} = -1472.65 \text{ eV}$.根据公式

$$\begin{aligned} \text{团簇结合能} &= \text{孤立原子能量} \times \text{团簇原子数} \\ &\quad - \text{团簇能量} \end{aligned}$$

计算得到团簇结合能为 58.49 eV ,略大于文献[5]中团簇 Ga₅N₅ 的结合能 58.11 eV .另外,文献[4]得到的团簇 Ga₃N₃ 的结合能为 34.45 eV .根据公式

$$\begin{aligned} \text{GaN 原子对结合能} &= \text{团簇结合能} \\ &\quad \div \text{GaN 原子对数} \end{aligned}$$

计算得到结构(1)中一对 GaN 原子的平均结合能为 9.75 eV .文献[4,5]中得到的 Ga₃N₃ 和 Ga₅N₅ 中一对 GaN 原子的平均结合能分别为 11.48 和 11.62 eV ,大于我们的计算结果.因此结构(1)形式的 Ga₆N₆ 团簇是可以存在的,但不如团簇 Ga₃N₃ 和 Ga₅N₅ 稳定.我们知道,许多团簇都有幻数效应,原子数等于幻数的团簇特别稳定,因为其平均原子结合能明显大于非幻数团簇的平均原子结合能.我们推测 Ga_nN_n 团簇在随 n 增大时也有“幻数”效应, $n = 3$, $n = 5$ 可能是 Ga_nN_n 团簇的幻数,而 $n = 4$ (至今未见报道), $n = 6$ 不是 Ga_nN_n 团簇的幻数.考虑冯端在文献[11]中定义的“相邻团簇能量二阶差分”,

$$\begin{aligned} \Delta_2(N) &= [BE(N) - BE(N+1)] \\ &\quad + [BE(N) - BE(N-1)], \end{aligned}$$

其中 $BE(N)$ 表示 N 个原子团簇的结合能.对于 Mg

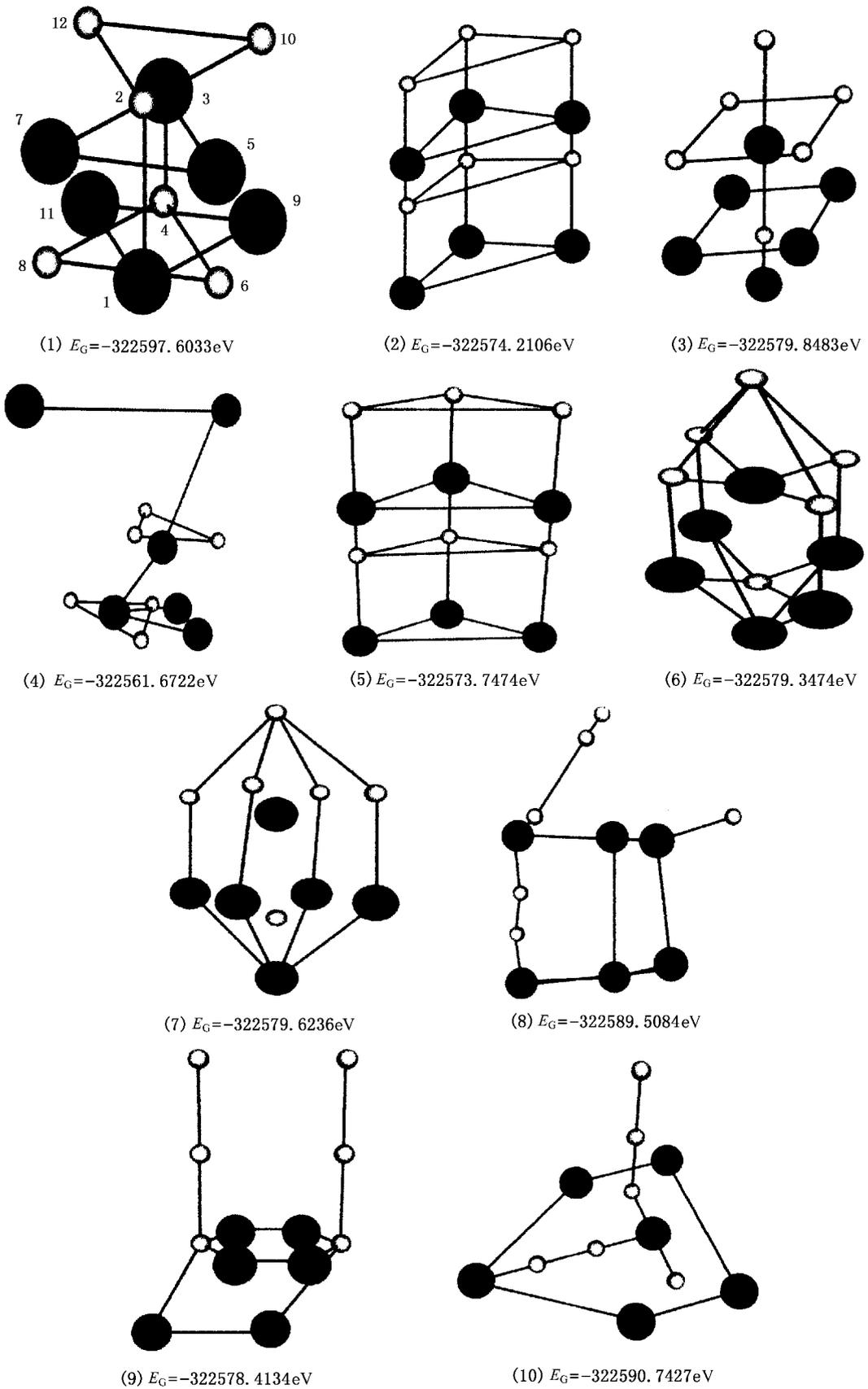


图 1 各种结构的团簇和能量 小圆代表 N 原子, 大圆代表 Ga 原子

团簇, $n = 10$ 是幻数, $\Delta_2(10)$ 近似等于 3 eV ; 而 $n = 11$ 不是幻数, $\Delta_2(11)$ 近似等于 -0.5 eV , 两者差值达 3.5 eV . Na , Al 团簇也有类似结果. 由于作者至今还未见 Ga_4N_4 和 Ga_7N_7 团簇的计算结果报道, 我们无法计算 Ga_nN_n 团簇的 $\Delta_2(5)$ 和 $\Delta_2(6)$ 值(这里 5 和 6 代表 GaN 原子对数), 但由 $\text{BE}(5) - \text{BE}(6) = -0.38 \text{ eV}$, 可见我们的计算结果是在合理范围内. 当然, 该推测最终将由 Ga_4N_4 和 Ga_7N_7 团簇的计算结果来验

证. 我们的计算将有助于对 Ga_nN_n 系列团簇的结构和性质随 n 变化的研究.

3.2. 具有结构(1)的 Ga_6N_6 团簇的电子结构

我们计算了结构(1)的 Ga_6N_6 团簇的电子结构. 表 2 给出了靠近费米面的部分本征态的能量和 Mulliken 分析值. 由于计算结果表明自旋向上和向下分子轨道是简并的, 我们只给出了自旋向上的结果.

表 2 结构(1)的部分本征态能量及 Mulliken 分析值

本征态序号	本征态能量/eV	Ga	Ga	Ga	N	N
		s	p	d	s	p
97	-11.5263	0.3796	0.0698	0.0216	0.0335	0.4955
98	-10.7825	0.4695	0.1055	0.0193	0.0552	0.3504
99	-10.7075	0.4268	0.0825	0.0240	0.0144	0.4523
100	-10.5388	0.3435	0.0584	0.0150	0.0784	0.5047
101	-10.0546	0.3352	0.1546	0.0305	0.1384	0.3413
102	-8.7524	0.1986	0.2449	0.0259	-0.0258	0.5564
103	-8.4435	0.2464	0.1992	0.0295	0.1645	0.3604
104	-8.0208	0.0735	0.2918	0.0264	0.0038	0.6045
105	-7.5943	0.1186	0.1553	0.0113	0.0795	0.6353
106	-7.2650	-0.0300	0.1276	0.0256	0.4531	0.4237
107	-6.8358	0.1664	0.2074	0.0087	0.0501	0.5674
108	-6.3839	0.2676	0.2064	0.0173	0.0350	0.4736
109	-6.1344	0.2751	0.1815	0.0149	-0.1694	0.6978
110	-5.8113	-0.0389	0.1659	0.0305	0.1341	0.7084
111	-5.7704	0.0554	0.0908	0.0281	0.0472	0.7786
112	-5.5559	0.0094	0.1007	0.0204	0.0450	0.8244
113	-5.4389	-0.0186	0.1356	0.0175	-0.0089	0.8745
114	-5.3107	0.0256	0.0788	0.0168	0.0032	0.8756
115	-5.2838	0.0025	0.0552	0.0131	0.0037	0.9255
以下是未占据态						
116	-5.1537	0.0028	0.0584	0.0113	-0.0153	0.9428
117	-4.9649	0.2577	0.1911	0.0177	0.0971	0.4364
118	-4.4075	0.2118	0.4959	0.0119	0.0277	0.2526

我们发现计算是内禀发散的. 为了得到收敛的结果, 必须把 114 和 115 两个态的电子占有数取为分数: $n_{114} = 0.85$, $n_{115} = 0.15$. 此时收敛的两个态的本征能量如表 2 所示, 相差 0.0272 eV . 若继续调整占有数使这两个态的本征能量再靠拢, 计算将发生振荡而不收敛. 因此部分占有的本征态 114 和 115

可近似认为是简并的, 即团簇具有“金属性”. 费米面取为 114 和 115 两个本征态能量的平均值: $E_F = -5.2972 \text{ eV}$. 由于自旋向上的本征态与自旋向下的本征态相同, 整个团簇不具有磁性. 表 2 中 Mulliken 分析值显示: 从第 97 到第 103 本征态主要属于 $\text{N}2p$ 和 $\text{Ga}4s$ 电子的杂化态, 第 106 本征态是属于 $\text{N}2s$ 和

N_{2p} 电子的杂化态,第 104,105 和从 107 至 115 本征态主要是属于 N_{2p} 能带.费米面以上第一个空态(第 116 态)也是 N_{2p} 能带.图 2 为结构(1)的部分本征态(第 97 个本征态到第 120 个本征态)能级分布示意图.

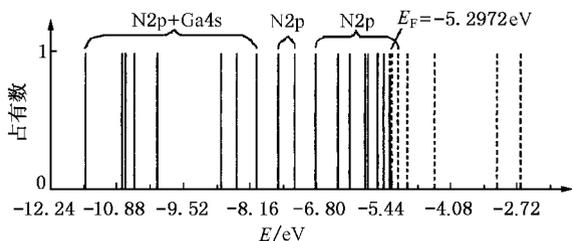


图 2 基态电子能级分布图 实线代表电子占有态,虚线代表空态

3.3. 具有结构(1)的 Ga₆N₆ 团簇的亲势、电离能和跃迁能

我们计算了费米面的电子亲和势和电离能.即对结构(1)的 Ga₆N₆ 团簇增加或减少一个电子,重新进行自洽计算直至收敛,再根据各原子受力调整团簇的空间结构,重复上述过程,最后求得增加或减少一个电子后的 Ga₆N₆ 团簇的平衡结构和总能量.我们发现,在团簇中增加一个电子对平衡结构有较大的影响.其中第 1(Ga),5(N),7(N),12(Ga)原子的受力较其他原子大,第 1(Ga)原子向团簇中心移动,第 5(N),7(N),12(Ga)原子向远离团簇中心的方向移动.多一个电子的 Ga₆N₆⁻ 团簇的平衡结构总能量为 $E_{G}^{-} = -322601.29$ eV,与中性团簇 Ga₆N₆ 的基态本征能量相减得到电子亲和势 $E_{\text{亲和}} = -3.69$ eV.另外,在团簇中减少一个电子对平衡结构没有大的影响,团簇结构几乎没有变化.少一个电子的 Ga₆N₆⁺ 团簇的平衡结构总能量为 $E_{G}^{+} = -322590.37$ eV,与中性团簇 Ga₆N₆ 基态本征能量相减得到电离能为 $E_{\text{电离}} = 7.24$ eV.

图 3 显示了 Ga₆N₆ 团簇处于基态时费米面以下部分占有态与费米面以上未占有态(117,118)的本征能量差.其中 a 部分是第 104—115 态与第 118 态之间的本征能量差;b 部分是第 104—115 态与第 117 态之间的本征能量差.如果用这些本征能量差来表示两个态之间的跃迁能,误差正比于

$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \Big|_{n=1}$.文献[12,13]的过渡态方法可使误差降

低到与 $\frac{1}{24} \frac{\partial^3 E}{\partial n^3} \Big|_{n=0.5}$ 成正比.具体而言,就是同时强制费米面以下某占有态及费米面以上某空态的占有数都为 0.5,重新进行自洽计算.收敛后这两个占有数为 0.5 的态的本征值之差即为该两态间的跃迁激发能.但过渡态方法计算不易收敛.因此我们只用过渡态方法计算了费米面处近似兼并的 114,115 态到费米面以上第二个空态(第 117 态)的跃迁激发能,平均值为 $E = 0.38$ eV.把这个值与费米面上第 114,115 态与第 117 态的本征能量差(图中用虚线表示)相比较,过渡态计算的数值约大 0.05 eV.因此我们认为可以用图 3 合理地表示团簇 Ga₆N₆ 的跃迁能级.由于费米面以上第一个未占据态(第 116 态)基本上是 N_{2p} 电子,第 104—115 态(基本上是 N_{2p} 和 Ga_{3p} 电子)到该态的跃迁是偶极禁戒的.而第 117,118 态中已有较多的 Ga_{4s} 电子分量,跃迁已可能.所以图 3 中只给出了到第 117,118 态的跃迁能.

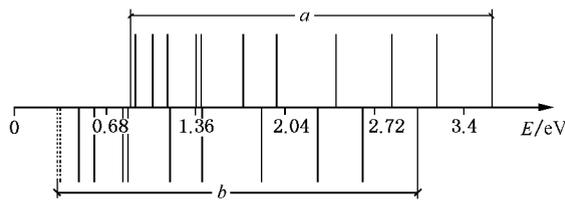


图 3 部分占有态与未占有态间的本征能量差

4. 结 论

本文用自由团簇法计算了 Ga₆N₆ 团簇的几种可能的三维结构.在得到的 10 种结构中,最稳定的结构如图 1(1)所示,其总能量为 -322597.6033 eV.一对 GaN 原子的平均结合能为 9.748 eV,因此是可能存在的.这与他人计算的 Ga₃N₃ 和 Ga₅N₅ 相比, Ga₆N₆ 团簇可能不属于“幻数”团簇.具有图 1(1)结构的 Ga₆N₆ 团簇的费米面是部分占有的,能量为 $E_F = -5.2972$ eV,因此显示“金属性”,但没有自旋磁矩.我们还计算了该结构的亲和势、电离能和电子跃迁能.本工作将有助于对 Ga_nN_n 团簇系列的结构和性质随 n 变化的完整研究.

本研究工作得到了上海超级计算中心的支持,提供神威-I 超级计算机,在此表示感谢.

- [1] He J , Zheng H P 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2580 (in Chinese) [何军、郑浩平 2002 物理学报 **51** 2580]
- [2] BelBruno J J 2000 *Heteroatom Chem.* **11** 281
- [3] Kandalam A K , Blanco M A , Pandey R 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 6080
- [4] Song B , Cao P L 2002 *Phys. Lett. A* **300** 485
- [5] Song B , Cao P L 2002 *Phys. Lett. A* **306** 57
- [6] Hohenberg P , Kohn W 1964 *J. Phys. Rev. B* **136** 684
- [7] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [8] Rajagopal A K , Singhal S , Kimball J (unpublished , as quoted by Rajagopal A K) 1979 in *Advances in Chemical Physics* (Vol 41) Prigogine G I , Rice S A ed (New York : Wiley) p59
- [9] Von Barth U , Hedin L A 1972 *J. Phys. C* **5** 1629
- [10] Schulz H , Thiemann K H 1977 *Solid State Commun.* **23** 815
- [11] Feng D , Jin G J 1992 *New Perspective on Condensed Matter Physics* (Shanghai : Shanghai Scientific and Technical Publishers) p296 (in Chinese) [冯端、金国钧 1992 凝聚态物理学新论(上海:上海科学技术出版社)第 296 页]
- [12] Slater J C , Wood J H 1971 *Int. J. Quantum Chem.* **4** (Suppl) 3
- [13] Slater J C 1972 *Adv. Quantum Chem.* **6** 1

Theoretical calculation of structures and properties of Ga₆N₆ cluster*

Hao Jing-An Zheng Hao-Ping

(Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China)

(Received 13 June 2003 ; revised manuscript received 16 July 2003)

Abstract

The first principle , all-electron , ab initio calculations have been performed for cluster Ga₆N₆ , based on the density functional theory. Ten possible structures and related electronic structures are obtained. For the most stable structure , the mean binding energy of a pair atoms of GaN is 9.748 eV , so the structure may exist. Compared with the results of clusters Ga₃N₃ and Ga₅N₅ calculated by other people , however , the cluster Ga₆N₆ may not be the “ magic number ” cluster. The Fermi level of cluster Ga₆N₆ in the most stable structure is partly occupied with $E_F = -5.2972$ eV , which means “ metallicity ”. The cluster Ga₆N₆ has no spin magnetic moment. The electron affinity , ionization energy , and transition energies of cluster Ga₆N₆ are also calculated. This work should be helpful to the complete study of structures and properties of clusters Ga_nN_n .

Keywords : GaN , cluster , electronic structure

PACC : 3640 , 7115A

* Project supported by the Science and Technology Development Foundation of Shanghai , China (Grant No. 00JC14051) .