

文章编号:1004-4213(2010)03-0470-7

Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇几何结构及光电子能谱的研究*

李恩玲¹, 朱红^{1,†}, 李莉莎², 祁伟¹, 李小平¹, 王进宇¹

(1 西安理工大学 理学院, 西安 710054)

(2 西北大学 物理系, 西安 710068)

摘要:用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-31G* 的水平上, 对 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇的结构进行优化, 并对体系的成键特性、光电子能谱及稳定性进行了计算与分析, 得到了 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇的最稳定结构. 结果表明, 当 n≤5 时, 其基态几何结构为平面结构, N-N 键在这些团簇的形成过程中起着决定性的作用; 当 n≥6 时, 其基态几何结构为立体结构, Ga-N 键起主导作用; 在所研究的团簇中, Ga₄N₃、Ga₇N₃ 的基态结构最稳定; 随着 n 值的增大, 平均极化率逐渐增强; 通过对光电子能谱的分析, 得到 Ga-N 键的振动频率与六方晶系纤锌矿结构 GaN 的光学声子峰值相近.

关键词:团簇; 密度泛函理论; 几何结构; 光电子能谱; 稳定性简体

中图分类号: O469

文献标识码: A

doi: 10. 3788/gzxb20103903. 0470

0 引言

氮化镓(GaN)作为第三代半导体材料的代表, 是一种重要的直接宽带隙半导体材料, 它具有优良的物理化学性质, 如高饱和电子漂移速度, 高击穿场强, 高热导率, 优异的机械性质及热稳定性等, 是当前世界上最为先进的半导体材料之一. 它不仅广泛地应用于蓝绿光发光二极管(LED)、激光器(LD)、紫外波段的探测器以及高温、大功率集成电路等器件, 还可作为环保新材料应用于环境保护^[1-4]. 氮化镓材料在微电子和光电子等方面的广泛应用^[5-6], 激起了大量关于 GaN 表面及固态相结构、电子和光学性质等的研究. 在实验室制备氮化镓薄膜的过程中, 会产生先驱中间化合物——团簇, 这也就要求我们对其团簇分子的物理和化学性质作深入的研究. 团簇的一些物理性质如能级结构、光学性质、磁学性质, 以及热力学性质都呈现从原子特性向块体材料特性转变的趋势.

近年来, 对 GaN 团簇的研究工作也得到很多人的关注. 如 Costales 等人利用密度泛函理论研究了 Ga_nN₂ (n=4~6)^[7-8] 中性及阴离子团簇的 N—N 键演变趋势. Song 等人利用 linear-muffin-tin-orbital 分子动力学的方法计算研究了 Ga_nN_m (n+m≤8)^[9] 团簇的几何与电子结构. Kandalam 等在密度泛函理

论(Density functional Theory, DFT)的基础上运用非局域密度近似的方法计算了 Ga_nN_m (n, m=1~2)^[10] 和 Ga_nN_n (n=3~6)^[11-12] 的团簇结构. BelBrtno 用 DFT 研究了 Ga_nN_n (n=2~4)^[13] 的结构. 李恩玲等利用 DFT 对 Ga_nN (n=2~8) 和 Ga_nN₂ (n=1~7)^[14] 阴离子团簇的结构及稳定性进行了研究.

经查阅, 目前还没有关于 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇性质理论计算研究的报道. 本文利用 B3LYP/6-31G* 密度泛函方法对 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇进行了计算, 对 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇的结构进行优化, 得到了 Ga_nN₃ (n=1~8) 团簇的最稳定结构, 同时对体系的成键特性、热力学性质、光电子能谱及稳定性进行了研究.

1 计算方法

本文采用 DFT 中的 B3LYP 方法, 在 6-31G* 水平上, 对 Ga_nN₃ (n=1~8) 的各种可能构型进行了几何优化. 为了得到最稳定结构, 在结构优化过程中, 选择了尽可能多的初始结构. 选择初始结构时, 考虑具有一定对称性的结构, 并且 Ga-Ga, Ga-N, N-N 的键长分别在 0.240 0~0.330 0 nm, 0.200 0~0.235 0 nm, 0.110 0~0.130 0 nm 内成键.

为了兼顾时间和准确度, 首先在 HF/STO-3G 低基组上对所设计的团簇结构进行优化; 然后将优化后的结果作为 HF/6-31G* 基组的初始参量再进行全构型优化; 最后每一种团簇选取 8~10 种最低能量结构, 在 B3LYP/6-31G* 高基组的水平上, 进行频率计算, 得到了其基态构型, 频率分析表明这些

* 西安市应用材料创新基金(XA-AM-200812)、西安市应用发展研究计划项目(YF07064)和西安理工大学博士启动基金(108-210904)资助

† Tel: 029-82066358

Email: zhuhongghy@163.com

收稿日期: 2009-01-01

修回日期: 2009-11-04

基态构型均为势能面上的稳定点. 同时在相同的水平上,对最稳定构型的零点能、热熔、熵、光电子能谱、分裂能、团簇能量的二次差分、能隙、平均极化率进行了计算. 所有的计算都是在 Dell 工作站上使用 Gaussian03 程序完成的.

2 结果与讨论

2.1 几何结构

Ga_nN₃(n=1~8)团簇的最低能量结构(基态结构)和亚稳态的几何结构如图 1,其中图 1(a)为基态结构,图 1(b)为亚稳态结构,表 1 给出了基态结构的几何参量. 图 1 中灰色和黑色小球分别表示 Ga 原子和 N 原子. 原子间距分别小于 0.330 0 nm(Ga-Ga),0.235 0 nm(Ga-N),0.130 0 nm(N-N)时成

键. Ga_nN₃(n=1~8)团簇的结构如图 1.

GaN₃: GaN₃ 的基态结构是具有 C_{∞v}对称的直线型结构,如图 1(1a),N1-N2-N3 键角为 180°,N1-N2 与 Ga4-N3 之间的键长分别为 0.114 7 nm 与 0.192 1 nm, E_{gap} 为 4.164 eV. 亚稳态为 C_s 平面结构,如图 1(1b),三个 N 原子构成一个三角形,另一端与 Ga 原子相连. E_{gap} 为 3.022 eV,比基态低 1.142 eV,而总能量比基态高 2.887 eV. 可以看出,基态与亚稳态都含有一个 Ga-N 键,不同的是基态比亚稳态多一个 N=N 双键,团簇的稳定性增强. 并且从结果可以看出,对称性高的结构不一定是最稳定结构,其原因是由于 John Teller 效应^[14],降低结构对称性使得简并能级分裂从而降低总能量.

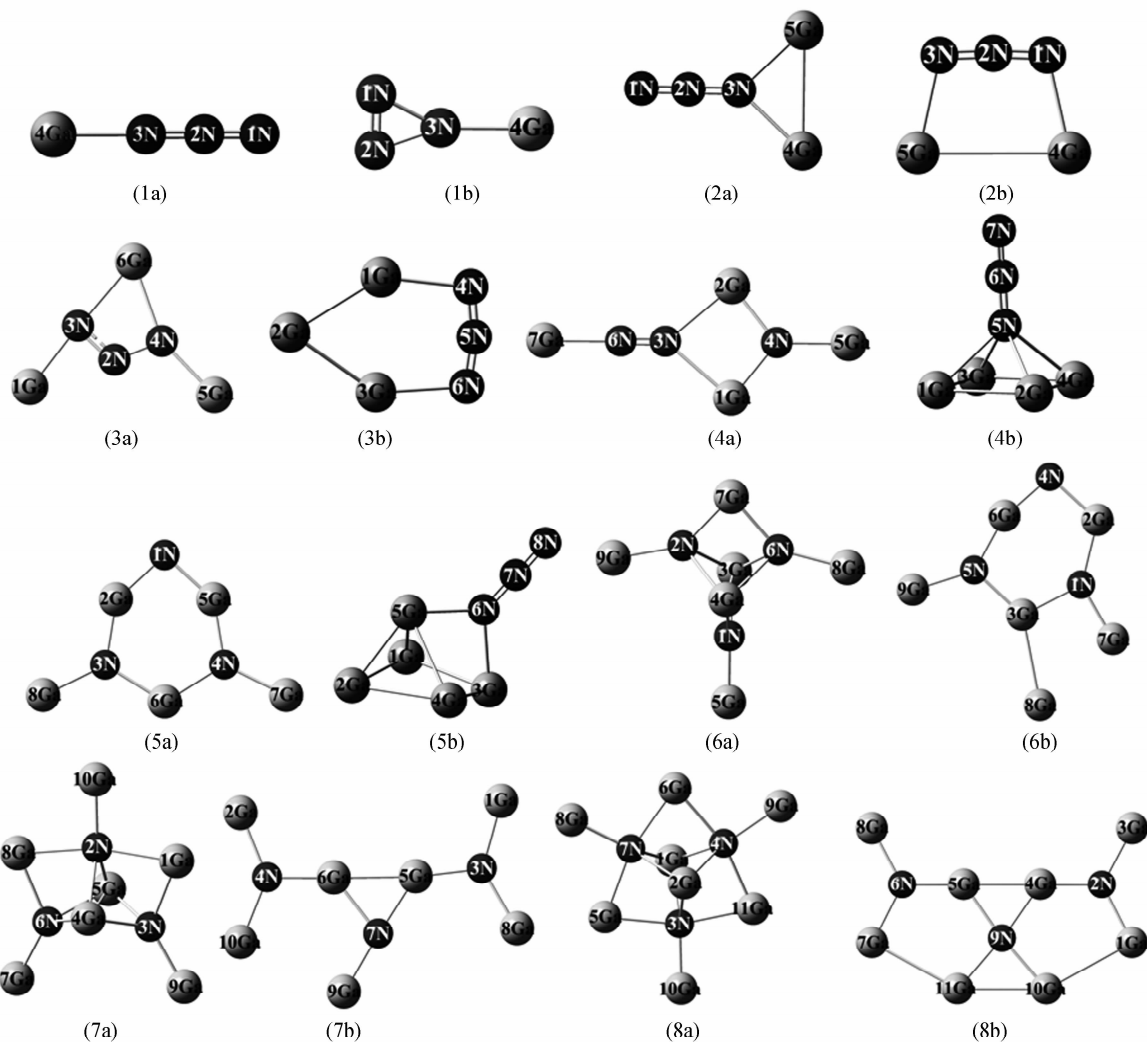


图 1 Ga_nN₃(n=1~8)团簇的几何结构

Fig. 1 Geometric structures of Ga_nN₃(n=1~8) clusters

Ga₂N₃: Ga₂N₃ 的基态结构是具有 C_{2v}对称性的平面结构,如图 1(2a),N₃ 单元还是呈直线结构,两端分别与 Ga 原子相连,构成一个环状结构. 其能隙比基态低 0.242 eV,而总能量仅比基态高 0.432 eV.

的平面结构,如图 1(2b),N₃ 单元还是呈直线结构,两端分别与 Ga 原子相连,构成一个环状结构. 其能隙比基态低 0.242 eV,而总能量仅比基态高 0.432 eV.

Ga₃N₃: Ga₃N₃ 团簇的最低能量结构如图 1

(3a), 该结构是一个平面, 可以看成是一个 N_3 单元与三个镓原子的结合, N_3 单元中 $N3-N2-N4$ 的键长分别为 0.129 5 nm 和 0.131 9 nm, 其能隙为 3.012 eV. 这和 Song 等^[9] 报道的 Ga_3N_3 团簇的最低能量结构以及 N_3 单元中氮原子之间的键长 0.129 5 nm 和 0.131 4 nm 符合的很好. Ga_3N_3 团簇的亚稳态结构

是具有 C_s 构型的平面结构, 包含一个 N_3 单元, 与其他三个 Ga 原子连接形成环状结构, 其能隙比基态低 2.070 eV, 总能量比基态高 1.159 eV. 而 Kandalam 等^[11] 认为其是最低能量结构. 最稳定结构与亚稳态结构与葛桂贤等人^[15] 计算出的结果是一致的.

表 1 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇基态结构的几何参量

Table 1 Optimized geometric parameters for ground-state structures of Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) clusters

Clusters	Bond	Bond lengths/nm	Clusters	Bond	Bond lengths /nm	Clusters	Bond	Bond lengths /nm	
GaN_3	N1-N2	0.114 7		N1-Ga5	0.181 9		N2-Ga5	0.206 4	
	N2-N3	0.120 8		Ga2-N3	0.184 9		N2-Ga4	0.206 5	
	N3-Ga4	0.192 0		N3-Ga8	0.192 1		N6-Ga4	0.200 0	
Ga_2N_3	N1-N2	0.114 3		N3-Ga6	0.194 7		N6-Ga5	0.200 0	
	N2-N3	0.122 7		N4-Ga6	0.194 7		N6-Ga7	0.191 8	
	N3-Ga4	0.213 3		N4-Ga7	0.192 1		N6-Ga8	0.210 3	
	N3-Ga5	0.213 4		N4-Ga5	0.184 9		N3-Ga9	0.191 8	
	Ga4-Ga5	0.291 0		Ga_6N_3	N1-Ga5		0.188 3		N6-Ga7
Ga_3N_3			N1-Ga3		0.192 1	Ga_8N_3	N2-Ga10		0.195 3
			Ga1-N3	0.2015	N1-Ga4		0.192 0	Ga1-N2	0.191 6
			N2-N3	0.129 5	N2-Ga9		0.192 8	Ga3-N2	0.216 8
			N2-N4	0.131 9	N6-Ga8		0.192 8	Ga4-N2	0.216 9
			N4-Ga5	0.195 3	N2-Ga7		0.194 9	Ga10-N2	0.209 3
			N3-Ga6	0.218 9	N6-Ga7		0.194 9	Ga11-N2	0.209 5
N4-Ga6	0.218 4	Ga3-Ga4	0.250 5	Ga3-N5	0.216 7				
Ga_4N_3			N2-Ga4	0.208 4	Ga8-N5	0.195 0			
			Ga1-N6	0.190 5	N2-Ga3	0.208 6	Ga7-N5	0.217 7	
			Ga2-N6	0.190 5	N6-Ga4	0.208 5	Ga11-N5	0.209 3	
			Ga1-N3	0.229 8	N6-Ga3	0.208 5	Ga10-N5	0.209 0	
			Ga2-N3	0.229 0	Ga_7N_3	Ga1-N2	0.222 6	Ga4-N6	0.216 3
			N3-N4	0.117 5		Ga1-N2	0.222 6	Ga7-N6	0.216 4
			N4-Ga5	0.202 1		Ga1-N3	0.210 4	Ga9-N6	0.195 3
N6-Ga7	0.189 7	Ga4-N3	0.200 0	Ga10-N6	0.209 5				
Ga_5N_3			Ga5-N3	0.200 0	Ga11-N6	0.209 9			
			N2-Ga8	0.222 8					

Ga_4N_3 : Ga_4N_3 团簇的最稳定结构是 C_s 构型的平面结构, 包含一个 N-N 键与六个 Ga-N 键, N-N 键长为 0.117 5 nm, Ga-N 键长在 0.189 7~0.229 0 nm 之间, E_{gap} 为 1.653 eV. 亚稳态是具有 C_1 对称的立体结构, 该结构可以看作是一个 N_3 单元和一个 Ga_4 单元相结合, N_3 为线性结构, 其末端 N 原子作为顶点与 Ga_4 构成四角锥体, 其能隙比基态低 0.371 eV, 总能量比基态高 1.223 eV.

Ga_5N_3 : Ga_5N_3 团簇的最稳定结构为 C_s 的平面结构, 如图 1(5a), 三个 Ga 原子与三个 N 原子先形成环状, 两个 Ga 原子在环外分别与两个 N 原子相连, 该结构中仅仅具有八个 Ga-N 键, 不存在 N-N 键, Ga-N 键长在 0.181 9~0.194 7 nm 之间, E_{gap} 为 2.617 eV. 亚稳态是 C_1 构型的立体结构, 如图 1

(5a). 该结构由 Ga_5 单元和 N_3 单元构成, 五个 Ga 原子构成四角锥体, 锥体的一条侧棱与直线形 N_3 单元相连. 亚稳态的 E_{gap} 为 1.555 eV, 比基态低 1.062 eV, 而总能量比基态仅仅高 0.591 eV.

Ga_6N_3 : Ga_6N_3 的最稳定结构是 C_1 构型的立体结构, 如图 1(6a). 该结构中除了一个 Ga-Ga 键外, 其余都是 Ga-N 键, Ga-N 键长在 0.188 2~0.194 8 nm 之间, E_{gap} 为 2.397 eV. 亚稳态为 C_s 构型的平面结构, 三个 Ga 原子与三个 N 原子交替形成环状结构, 剩余的三个 Ga 原子在环外分别与两个 N 原子和一个 Ga 原子相连, 其能隙比基态低 0.725 eV. 基态能量比亚稳态能量低 1.252 eV.

Ga_7N_3 : Ga_7N_3 的最稳定结构是 C_1 构型的立体结构, 如图 1(7a). 该结构也是仅仅具有一个 Ga-Ga

键,剩余都是 Ga-N 键,Ga-N 键长在 0.191 8~0.210 4 nm 之间, E_{gap} 为 2.044 eV. 亚稳态结构为 C_s 构型的平面构型,如图 1(7b),中间两个 Ga 原子与两个 N 原子构成一个等腰三角形,两端分别与两个 Ga₂N 单元相连.总能量比基态仅仅高 0.447 eV.

Ga₈N₃: Ga₈N₃ 的最稳定结构是 C₁ 构型的立体结构,如图 1(8a),它是在 Ga₆N₃ 基态结构的基础上在两侧再加上两个 Ga 原子,该结构中也是仅仅具有 Ga-N 键,Ga-N 键长在 0.191 8~0.210 4 nm 之间, E_{gap} 为 2.487 eV. 亚稳态结构为 C₁ 构型的平面结构,如图 1(8b),它是在 Ga₇N₃ 亚稳态的基础上

再增加一个 Ga 原子.亚稳态的能隙为 1.462 eV,比基态低 1.025 eV,总能量比基态高 0.661 eV.

2.2 热力学性质与光电子能谱

在表 2 中,列出 Ga_nN₃(n=1~8)团簇基态的总能量、对称性、零点能、热容、熵.从表 2 中可以看出,随着 n 值的增大,总能量在逐渐减小.零点能、热容和熵的数值均逐渐增大,当 n 每增大一个单位,零点能平均增加幅度约为 1.92 kJ·mol⁻¹,热容平均增加 23.06 J·mol⁻¹·K⁻¹,而熵平均增加 50.53 J·mol⁻¹·K⁻¹.

表 2 Ga_nN₃(n=1~8)团簇的总能量、零点能、热容与熵

Table 2 Total energies, zero-point energies, thermal capacity and entropy of Ga_nN₃(n=1~8) clusters

Cluster	Symmetry	Total energies/eV	Zero energies/ (kJ·mol ⁻¹)	Thermal capacity/ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	Standard Entropy/ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
GaN ₃	C _s	-56 794.80	25.60	50.71	272.85
Ga ₂ N ₃	C _s	-109 120.76	27.77	72.89	363.70
Ga ₃ N ₃	C ₁	-161 447.72	30.91	94.12	403.84
Ga ₄ N ₃	C _s	-213 775.33	31.82	123.42	478.76
Ga ₅ N ₃	C _s	-266 102.14	33.92	142.72	499.10
Ga ₆ N ₃	C ₁	-318 429.90	37.17	166.43	550.82
Ga ₇ N ₃	C ₁	-370 757.97	38.90	191.07	585.07
Ga ₈ N ₃	C ₁	-423 084.97	39.01	211.61	626.56

表 3 给出了 Ga_nN₃(n=1~8)团簇基态结构的光电子谐振频率,小括号内是相应的振动模式,中括号内是相应的红外强度.ν 值最小的振动频率反映所得结构是否为虚频,从表 3 中可知所有谐振频率

均为正值,表明各结构均为势能面上的极小点,保证其能量的二阶导数矩阵的本征值为正值,相应的结构可能为基态平衡结构.

表 3 Ga_nN₃(n=1~8)团簇基态结构的振动频率和红外谱强度

Table 3 Vibrational frequencies and IR intensities of possible ground states of Ga_nN₃(n=1~8)

Cluster	Frequencies/cm ⁻¹ [IR intensities/(km·mol ⁻¹)]
GaN ₃	157.7(PD)[1.0],157.8(PD)[1.1],374.6(SG)[116.9],679.2(PD)[23.0], 679.279.2(PD)[23.0],1455.0(SG)[254.6],2280.53(SG)[876.8]
Ga ₂ N ₃	55.5(A')[1.9],110.2(A)[2.5],274.8(A')[53.4],288.3(A')[9.8], 584.8(A)[0.5],620.0(A)[11.7],1339.5(A')[245.9],2246.7(A')[989.2]
Ga ₃ N ₃	50.7(A)[0.9],85.9(A)[0.1],151.6(A)[0.7],163.8(A)[6.2],219.7(A)[4.2],307.5(A)[6.0], 542.8(A)[343.9],953.8(A)[132.3],1215.9(A)[388.4],1308.1(A)[120.1]
Ga ₄ N ₃	25.9(A)[0.1],32.4(A)[1.4],61.0(A)[0.3],72.1(A)[0.7],99.8(A)[1.1],159.5(A)[1.4],190.6(A)[3.9], 277.6(A)[5.5],375.7(A)[0.9],377.2(A)[0.1],395.5(A)[167.3],586.8(A')[43.5],794.7(A')[775.2] 29.8(A)[0.1],42.9(A)[0.1],81.0(A)[6.0],115.7(A)[10.5],161.1(A)[5.0],207.9(A)[0.9],
Ga ₅ N ₃	229.6(A)[29.7],244.5(A)[0.6],267.3(A)[5.5],515.6(A)[88.9],561.8(A)[57.8], 657.6(A)[7.6],689.4(A)[23.6],771.0(A)[630.0],800.5(A)[103.1] 25.2(A)[0.3],69.7(A)[0.7],139.9(A)[0.7],169.8(A)[2.7],190.6(A)[37.3],
Ga ₆ N ₃	198.9(A)[2.6],220.2(A)[21.2],281.4(A)[1.1],307.1(A)[0.9],435.0(A)[13.4],460.9(A)[10.9], 504.0(A)[60.0],744.6(A)[944.1],877.2(A)[228.6],900.6(A)[219.0] 33.1(A)[0.1],38.2(A)[0.2],59.1(A)[3.8],59.7(A)[0.2],111.0(A)[1.68],157.3(A)[1.9],
Ga ₇ N ₃	225.5(A)[14.4],227.1(A)[53.6],251.9(A)[9.9],312.6(A)[0.3],313.6(A)[133.9],341.2(A)[17.9], 477.6(A)[405.9],498.0(A)[126.6],699.5(A)[850.3],784.8(A)[147.1],862.4(A)[129.5] 28.5(A)[1.5],34.5(A)[0.1],92.2(A)[7.4],148.4(A)[47.0],169.3(A)[7.9],172.2(A)[0.3],
Ga ₈ N ₃	172.7(A)[1.6],177.0(A)[1.6],221.4(A)[1.2],228.7(A)[11.1],229.3(A)[9.6],305.7(A)[0.7], 302.0(A)[0.8],659.1(A)[400.1],487.7(A)[393.5],654.5(A)[356.4],476.0(A)[378.6],769.4(A)[0.1]

振动强度 I 最大的振动频率可以反映最强吸收峰的位置,从表 3 中得到 GaN_3 与 Ga_2N_3 振动强度 I 最大的振动频率分别为 $2\,280.53\text{ cm}^{-1}$ (SG) 与 $2\,246.7\text{ cm}^{-1}$ (A'), 由于当 $n \leq 5$ 时, N-N 键起决定性作用, 而后面的较大团簇结构中没有 N-N 键, 其振动频率中也没有这个频率, 所以我们推测这两个振动频率为双键 ($-\text{N}=\text{N}$) 的伸缩振动吸收峰. 而 Ga_3N_3 的振动强度 I 最大的振动频率为 1215.9 (A) , 从图 1(3a) 中可以看出, 基态结构中没有双键 ($-\text{N}=\text{N}$), 有一个不饱和双键与一个单键 (N-N), 所以推测这个振动频率是不饱和双键 ($-\text{N}=\text{N}$) 的伸缩振动吸收峰. 同时从表中还可以得到 Ga_4N_3 , Ga_5N_3 , Ga_6N_3 , Ga_7N_3 , Ga_8N_3 振动强度 I 最大的振动频率分别为 794.7 (A') , 771.0 (A) , 744.6 (A) , 699.5 (A) , 659.1 (A) , 由于随着原子数的增多, Ga-N 键更容易成键, 所以我们推测这五个振动频率为 Ga-N 键的伸缩振动吸收峰.

六方晶系纤锌矿结构 GaN 的光学声子模式包括 A_1 模式、 E_1 模式和 E_2 模式. 峰值分别为 A_1 (TO) = 533 cm^{-1} 、 E_1 (TO) = 559 cm^{-1} 、 A_1 (LO) = 736 cm^{-1} 、 E_1 (LO) = 743 cm^{-1} 、 $E_2 = 569\text{ cm}^{-1}$ 或 $E_2 = 145\text{ cm}^{-1}$. 把计算结果与上述峰值数据作对比, 发现计算的结果与其相近, 说明计算得到的团簇 Ga-N 键与六方晶系纤锌矿结构 GaN 的 Ga-N 键接近, 也进一步表明计算结果的正确性及所用理论的合理性. 同时在实验室制备氮化镓薄膜的过程中, 都可能产生先驱中间化合物—团簇, 因此本文计算的振动频率可以作为未来在实验上表征相应分子的依据.

2.3 基态结构的稳定性

为了进一步验证 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇基态的稳定性, 我们给出了 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇的分裂能^[16], 相邻团簇的能量二次差分值. 所用公式分别为

$$D(n, n-1) = E(n-1) + E(\text{Ga}) - E(n)$$

$$\Delta^2 E_n = E_{(\text{Ga}_{n+1}\text{N}_3)} + E_{(\text{Ga}_{n-1}\text{N}_3)} - 2E_{(\text{Ga}_n\text{N}_3)}$$

定义 $D(n, n-1)$ 为团簇的分裂能, $\Delta^2 E_n$ 为团簇能量二次差分值, 各能量数值均为该团簇基态构型的总能量. 在团簇物理学中, 寻找团簇的幻数主要借助的工具就是团簇基态结构的分裂能和能量二次差分值. 能量二次差分值 $\Delta^2 E_n$ 是一个体现团簇相对稳定性的物理量. 对 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇来说, $\Delta^2 E_n$ 的值越大, 则团簇稳定性越高. 因此, 从图 2 中可以看出, $n=4, 7$ 时, 团簇的分裂能和能量二次差分值均获得局域的最大值, 从而说明 $n=4, 7$ 是可靠的幻数, 最终得出 Ga_4N_3 , Ga_7N_3 最稳定.

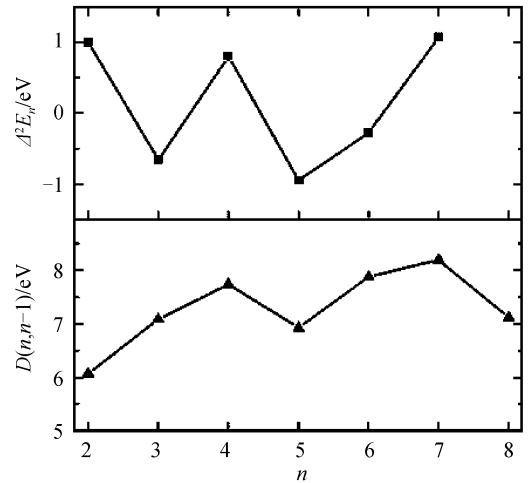


图 2 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇的分裂能和能量二次差分
Fig. 2 The fragmentation energy and the second difference in energy of Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) cluster

为了分析材料特性, 计算了 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 系列团簇的 HOMO 能级、LUMO 能级、能隙差 E_{gap} 以及平均极化率 $\langle \alpha \rangle$. 其中能隙差 E_{gap} 的大小反映了电子从占据轨道向未占据轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力. 从图 3 中可得, 随着团簇尺寸的增加, 能隙差 E_{gap} 的大小大体呈现奇偶交替变化规律. 从平均极化率 $\langle \alpha \rangle$ 随 Ga 原子数的变化规律曲线可以看出, 随着 Ga 原子数的增加, 平均极化率逐渐增强.

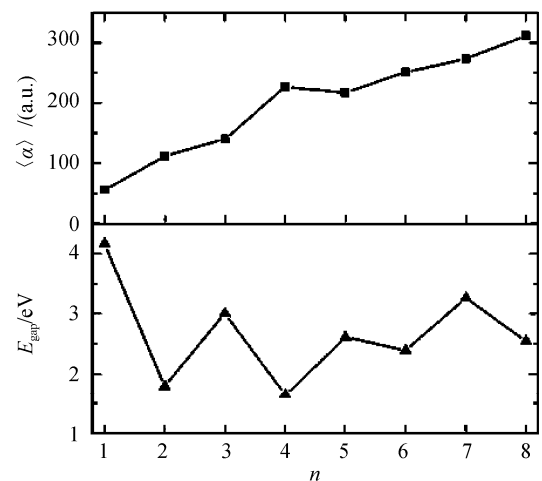


图 3 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇的能隙差和平均极化率
Fig. 3 HOMO-LUMO gap and average polarizabilities of Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) cluster

3 结论

本文用密度泛函理论对 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇的几何构型、体系的成键特性、热力学性质、光电子能谱及稳定性进行了研究, 最终得到了 Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) 团簇的基态和亚稳态结构. 结果表明:

1) 当 $n \leq 5$ 时, 其基态几何结构为平面结构, 在稳定结构中, 都存在着 N_2 和 N_3 单元 (除 Ga_5N_3);

当 $n \geq 6$ 时,其基态几何结构为立体结构,并且存在大量 Ga-N 键,说明随着原子数的增多,Ga-N 键更容易成键.

2)通过分析光电子能谱得到了振动强度 I 最大的振动频率,以及 Ga-N 键和 N=N 双键的伸缩振动吸收峰值,氮化镓团簇中 Ga-N 键的振动频率与六方晶系纤锌矿结构 GaN 的光学声子峰值相近,N=N 双键的伸缩振动吸收峰在 $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近.

3)通过对比分裂能、二阶能量差分曲线图发现,Ga_nN₃(n=1~8)团簇在 n=4,7 具有较高的稳定性,即 Ga₄N₃,Ga₇N₃ 的基态结构最稳定.从能隙图上可得,随着团簇尺寸的增加,能隙差 E_{gap} 的大小大体呈现奇偶交替变化规律,并且其间隔为 1.652~4.164 eV 之间,表明上述团簇具有半导体的性质.

致谢 感谢西安交通大学多学科材料研究中心提供计算方面的帮助.

参考文献

- [1] FAN Long, HAO Yue, FENG Qian, *et al.* The relation of yellow band luminescence of undoped GaN epitaxial grown on AlN/6H-SiC(0001) substrate with thin film defects[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(8):977-980.
范隆,郝跃,冯倩,等. SiC/AlN 上外延 GaN 薄膜的黄带发光与晶体缺陷的关系[J]. *光子学报*, 2003, **32**(8):977-980.
- [2] GARDNER N F, MULLER G O, SHEN Y C. Blue-emitting InGaN-GaN double-heterostructure light-emitting diodes reaching maximum quantum efficiency above 200A/cm² [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(24):243506.
- [3] DEB P, KIM H, QIN Y X, *et al.* GaN nanorod schottky and p-n junction diodes[J]. *Nano Lett*, 2006, **6**(12):2893-2898.
- [4] PENG Dong-sheng, FENG Yu-chun, LIU Wen, *et al.* Effects of surface treatment for sapphire on GaN optical properties[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(6):1161-1164.
彭冬生,冯玉春,刘文,等. 蓝宝石表面处理对氮化镓光学性质的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(6):1161-1164.
- [5] HELAOUI M, GHANNOUCHI F M. Optimizing losses in distributed multiharmonic matching networks applied to the design of an RF GaN power amplifier with higher than 80% power-added efficiency[J]. *IEEE*, 2009, **57**(2):314-322.
- [6] LI Yan, ZHENG Rui-sheng, FENG Yu-chun, *et al.* Influence of disordered photonic crystal on light extraction of a kind of light-emitting diode model[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(6):902-905.
李岩,郑瑞生,冯玉春,等. 一种发光二极管模型中无序光子晶体对光输出影响的研究(英文)[J]. *光子学报*, 2006, **35**(6):902-905.
- [7] COSTALES A, KANDALAM A K, PANDEV R. Theoretical study of neutral and anionic group III nitride clusters: M_nN_n (M = Al, Ga, and In; n = 4~6) [J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(19):4508-4514.
- [8] COSTALES A, PANDEV R. Density functional calculations of small anionic clusters of group III Nitrides[J]. *J Phys Chem A*, 2003, **107**(1):191-197.
- [9] SONG B, CAO P L. Geometric and electronic structures of small GaN clusters[J]. *Phys Lett A*, 2004, **328**(4):364-374.
- [10] KANDALAM A K, RANDEY P, BLANCO M A, *et al.* First principles study of polyatomic clusters of AlN, GaN, and InN. 1. Structure, stability, vibrations, and ion-ization[J]. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(18):4361 - 4367.
- [11] KANDALAM A K, BLANCO M A, PANDEV R. Theoretical study of structural and vibrational properties of Al₃N₃, Ga₃N₃ and In₃N₃[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(26):6080-6084.
- [12] KANDALAM A K, BLANCO M A, PANDEV R. Theoretical study of Al_nN_n, Ga_nN_n and In_nN_n (n = 4~6) cluster[J]. *J Phys Chem B*, 2002, **106**(8):1945-1953.
- [13] LI En-ling, WANG Xue-wen, CHEN Guang-Can, *et al.* Study of structure and stability of Ga_nN_m anions[J]. *Acta Phys Sin*, 2006, **55**(5):2249-2256.
李恩玲,王雪雯,陈贵灿,等. Ga_nN_m 阴离子团簇的结构及稳定性的研究[J]. *物理学报*, 2006, **55**(5):2249-2256.
- [14] LI En-ling, CHEN Gui-can, WANG Xue-wen, *et al.* First principles study on structures and photoelectron spectroscopy about Ga_nP_m anions[J]. *J At Mol Phys*, 2006, **23**(2):279-282.
李恩玲,陈贵灿,王雪文,等. 第一性原理对 Ga_nP_m 阴离子团簇结构及其光电子能谱的研究(英文)[J]. *原子与分子物理学报*, 2006, **23**(2):279-282.
- [15] GE Gui-xian, LEI Xue-ling, YAN Yu-li, *et al.* First principles study on structure and electronic properties of small Ga_nN_n (n = 2~5) clusters[J]. *J At Mol Phys*, 2008, **25**(1):143-148.
葛桂贤,雷雪玲,闫玉丽,等. 第一性原理对 Ga_nN_n (n=2~5) 小团簇的结构及电子性质的研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2008, **25**(1):143-148.
- [16] YAO Jian-gang, WANG Xian-wei, WANG Yuan-xu, *et al.* First principles study of the NiMg_n (n = 1~12) clusters[J]. *Chin Phys Soc*, 2008, **57**(7):4166-4173.
姚建刚,王献伟,王渊旭,等. NiMg_n (n=1~12) 团簇的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(7):4166-4173.

Structures and Photoelectron Energy Spectroscopy about Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) Clusters

LI En-ling¹, ZHU Hong¹, LI Li-sha², QI Wei¹, LI Xiao-ping¹, WANG Jin-yu¹

(1 School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Department of Physics, Northwestern University, Xi'an 710068, China)

Abstract: The B3LYP method of Density Functional Theory (DFT) is used to optimize geometry configuration of Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) clusters at the level of 6-31G*. The bond properties, photoelectron energy spectroscopy and stability are calculated and analyzed, and the most stable structures are obtained finally. The results show that there is a transition from planar to spacial structures at $n=5$ with increasing cluster size, and N-N bonds are more stable. The strong Ga-N bonds play an important role in Ga_nN_3 ($n=6\sim 8$). Among the Ga_nN_3 ($n=1\sim 8$) clusters, Ga_4N_3 , Ga_7N_3 are more stable; Average polarizabilities are increased as the n value increases. The vibrational frequencies of Ga-N bond are close to the peaks of the phonon vibration modes of the wurtzite structure GaN by analyzed the photoelectron energy spectroscopy.

Key words: Clusters; Density Functional Theory (DFT); Geometry structures; Photoelectron energy spectroscopy; Stability



LI En-ling was born in 1965. She received the Ph. D. degree from Xi'an Jiaotong University. Now she is a professor at Xi'an University of Technology, and her research interests focus on photoelectronic integration and photoelectron materials.