

# 固 态 镓 的 电 子 结 构\*

龚 新 高

中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031

1992 年 7 月 8 日收到

本文采用第一性原理分子动力学方法, 在让原子得到充分弛豫后, 计算了固体镓的电子结构。结果与实验相符合。通过计算总能随体积的变化, 讨论了零温下固体镓的相稳定性。结果表明在  $\alpha$ -Ga 中, 最近邻原子之间存在共价性从而导致电阻各向异性, 而镓的其它相均为良好的金属。

PACC: 61 50L; 61 55; 71 25P

## 一、引 言

镓具有很复杂的晶体结构, 在常温常压下, 不具有任何简单的晶体结构。Bridgman<sup>[1]</sup> 首先采用 X 射线衍射方法测量了固体镓, 在大气压强下,  $\alpha$ -Ga (或称 Ga-I) 为稳定相, 单胞内有 8 个原子, 原子坐标为:  $\pm(0, u, v; 1/2, u + 1/2, -v; 1/2, u, v + 1/2; u, u + 0.5, 0.5 - v)$ , 其中  $u, v$  分别为  $u = 0.075, v = 0.1525$ 。在该正交相中, 每个原子只有一个最近邻 ( $2.44 \text{ \AA}$ ), 另外 6 个近邻在  $2.70 - 2.79 \text{ \AA}$  之间。图 1 示出在  $x = 0$  和  $x = 1/2$  平面内的原子结构。到现在为止, 实验上还发现了很多其它相, 但是这些相都是亚稳相。图 2 简单示出固体镓的相图<sup>[2]</sup>。Ga-II 和 Ga-III 相分别在压强为 11.4 kbar 和 26.9 kbar 时出现。Ga-II 结构<sup>[3]</sup>与铋的结构类似, 为面心立方变形后的四方相, 其中  $c/a = 1.13 \text{ \AA}$ 。Ga-III<sup>[4]</sup> 为体心立方变形后的四方结构, 其中  $c/a = 1.58 \text{ \AA}$ 。 $\beta$ -Ga 为亚稳相, 它可从过冷液体中得到, 在大气压下熔点为 289.5 K, 它的晶体结构开始认为是正交结构, 但是后来 Bosio<sup>[5]</sup> 更仔细的实验证明它为一个单斜相, 角度  $\beta = 92.02^\circ$ , 每个单胞内有 4 个原子。图 3 为  $\beta$ -Ga 原子结构示意图。

Heine 早在 60 年代就试图用赝势办法研究固体镓的物理性质<sup>[6]</sup>, 但由于当时赝势不准确, 很难保证它的定性结果的正确性。Inglesfield<sup>[7]</sup> 也曾做了一些定量的计算, 在他的 20 种经验赝势中只有两种能保证  $\alpha$ -Ga 具有最低的能量, 尽管这两种赝势基本上给出了  $\alpha$ -Ga 的正确体积, 但确不能给出其它相的平衡体积。并且在他的计算中, 发现在不太高的压强下,  $\alpha$ -Ga 可以转变成 fcc-Ga, 而不是实验上观察到的 Ga-II, 实际上至今直到很高的压强仍未在实验中观察到 fcc-Ga。

\* 中国科学院院长基金部分资助的课题。

磁共振研究发现  $\alpha$ -Ga 的费密面非常复杂<sup>[8]</sup>。Slater 计算了镓的自由电子能带结构

和费密面<sup>[9]</sup>,发现与实验结果相差很大。Reed 采用经验赝势的办法计算了  $\alpha$ -Ga 的费密面<sup>[10]</sup>,与实验结果相比有很多相似之处。Wood 的 APW 结果却不理想<sup>[11]</sup>,原因是 Muffin-tin 近似使得大部分体积内为常数势,只有一小半在 APW 球内。从我们的结果可以看到,在  $\alpha$ -Ga 中,电荷密度分布具有很大的各向异性,因此 Muffin-tin 近似给  $\alpha$ -Ga 的计算带来了很大的误差。Stroud 采用了 APW 方法计算了  $\beta$ -Ga 的能带结构<sup>[12]</sup>。他的结果表明, $\beta$ -Ga 的能带与自由电子的能带很相似,但无实验结果与之比较。

实验发现在  $\alpha$ -Ga 中, Knight-Shift 为 0.132% ( $T = 4\text{K}$ ), 0.155% ( $T = 303\text{K}$ )<sup>[8]</sup>,而在液体镓中, Knight-Shift 为 0.453% ( $T = 303\text{K}$ )<sup>[8]</sup>。在  $\beta$ -Ga 中为 0.38% ( $T = 77\text{K}$ ), 0.42% ( $T = 177\text{K}$ )。如将其推广到 303K,  $\alpha$ -Ga 中的 Knight-Shift 比液体镓和  $\beta$ -Ga 小三倍,这一点至今没有一满意解释。

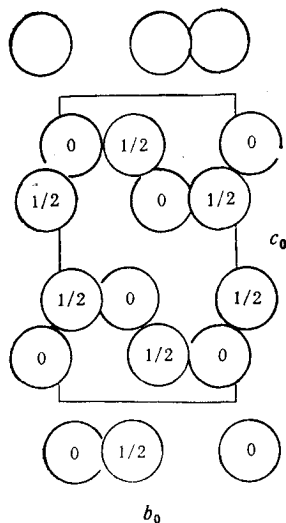


图 1  $\alpha$ -Ga 原子结构示意图

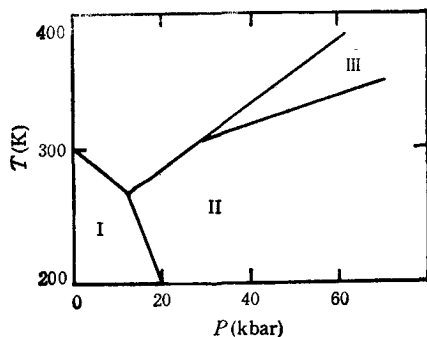


图 2 固体镓的相图

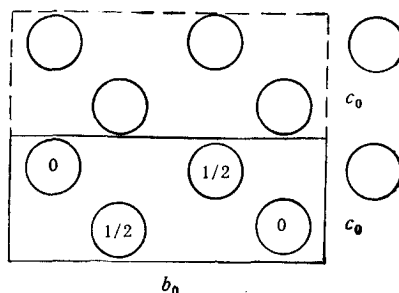


图 3  $\beta$ -Ga 原子结构示意图

## 二、理论方法

由于镓的两个重要相  $\alpha$ -Ga 和  $\beta$ -Ga 都具有很复杂的原子结构,为了研究原子弛豫后的电子结构(电荷密度、能带等),采用了第一性原理分子动力学方法<sup>[13]</sup>,该方法不仅能得到稳定的原子结构,同时还可得到电子基态的性质。下面将简要介绍该方法。

在第一性原理分子动力学方法中,引入一普遍的拉格朗日函数:

$$T = K_e + K_i - E\{\phi_i, R_i\} + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[ \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right], \quad (1)$$

式中

$$K_e = \frac{\mu}{2} \sum_i \int |\dot{\phi}_i|^2 d\mathbf{r},$$

$$K_i = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{R}_i^2,$$

$$E\{\phi_i, R_i\} = \sum_i^{\text{occ}} \left\{ \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{z}_i \mathbf{z}_j}{|R_i - R_j|} \right\}, \quad (2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3)$$

式中  $K_e$  为与电子有关的经典动能, 没有什么物理意义.  $\mu$  为电子的虚拟质量, 它的选择要根据具体的系统通过试验而定.  $K_i$  为离子的经典动能, 与温度相对应.  $M_i$  为离子的质量.  $\Lambda_{ij}$  为保证电子波函数正交而引入的拉格朗日乘子.  $V_{\text{ext}}$  为外场势. 在计算中, 我们只计算价电子的电荷密度, 因此  $V_{\text{ext}}$  即为第一性原理势.  $V_{\text{xc}}$  为交换相关势, 我们采用了 Perdew-Zunger 的形式<sup>[4]</sup>.  $\phi_i(\mathbf{r})$  为电子波函数.

在固定的离子组态下, 通常求解电子基态的办法是将 Kohn-Sham 方程化为矩阵方程, 然后自洽求解直到收敛为止. 在平面波势方法中, 对较大的体系 (如几十原子的单胞), 矩阵的维数往往变得很大 ( $10^4$ ), 而矩阵对角化所需的操作数与矩阵维数的立方成正比, 因此矩阵对角化方法对大系统很难适用. 为了避免求解大矩阵的困难, 并且有效地描述电子和离子的相互作用, Car-Parrinello 引入迭代方法求解电子基态.

根据正则运动方程, 从(1)式可得到电子和离子的运动方程如下:

$$\mu \ddot{\phi}_i = -\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} + \sum_i \Lambda_{ij} \phi_j, \quad (4)$$

$$M_i \ddot{R}_i = -\frac{\delta E}{\delta R_i}.$$

以上方程可以采用快速下降法, 同时求解电子和离子的基态,

$$\phi_i(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \phi_i(\mathbf{r}, t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left( -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_i \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}, t) \right), \\ R_i(t + \Delta t) = R_i(t) - \frac{(\Delta t)^2}{M_i} \frac{\delta E}{\delta R_i(t)}. \quad (5)$$

当电子和离子达到基态后, 电子和离子受力为零, 所以  $\phi_i$  与  $R_i$  保持不变. 计算中将电子波函数用平面波方法展开

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_i^{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (6)$$

根据计算精度要求, 需对  $\mathbf{G}$  进行截断. 试验表明, 对镓取  $E_{\text{cut}} \left( \geq \frac{1}{2} G_{\text{max}}^2 \right) = 14 \text{ Ry}$ , 就能

保证对镓固体的静态性能和镓分子的性质有很好的收敛性<sup>[5]</sup>.

由于我们采用了周期性边界条件, 为了能够让原子弛豫时有充足的自由度, 所以需取大单胞. 在  $\alpha\text{-Ga}$  中, 我们取 72 原子作为单胞, 对这样大的单胞, 布里渊区变得很小, 因

此在对  $K$  求和时,只取  $\Gamma$  点是合理的。为了便于比较,对镓的其它相,我们同样采取了大原胞计算。在通过方程(5)计算达到基态后,再求出各个  $K$  点上的能量,作出能带图。

我们采用了 Strumpf 的第一性原理赝势,如图 4 所示,在计算中,取  $d$  分量为参考势<sup>[15]</sup>。

### 三、计算结果

#### 1. 平衡相图与静态物性

为了得到固体镓的平衡相图,在体积的实验值附近,让原子得到充分的弛豫以后,计算了基态的总能。通过将总能与体积拟合成 Murnaghan 的状态方程<sup>[16]</sup>,可以计算出一些静态物理性能如点阵常数、体积模量、结合能等。表 1 列出镓的 4 种相的点阵常数、体积模量,并与实验值进行了比较。总的看来,理论计算值与

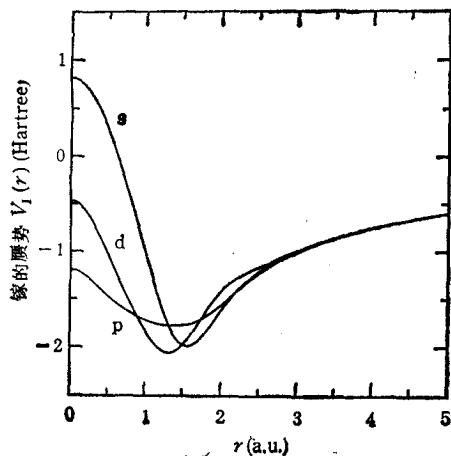


图 4 镓的第一性原理赝势

表 1 固体镓的点阵常数和体积模量

	计 算 值					实 验 值				
	$a$	$b$	$c$	体积模量	$B_0$	$a$	$b$	$c$	体积模量	$B_0$
$\alpha$ -Ga	8.30	8.31	14.06	121.0	0.66	8.52	8.83	14.45	131.	0.568
fcc-Ga	7.72			115.1	0.65					
Ga-II	7.31		8.26	110.4	0.74	7.41		8.37	115.	
$\beta$ -Ga	5.07	14.77	6.11	114.5	0.73	5.23	15.22	6.29	125.	

实验值符合很好。点阵常数比实验值小约 2%, 体积模量比实验值大约 15%。实际上我们也检查了用多项式来拟合总能和体积之间函数关系,发现平衡体积基本上与拟合方式无关,而对体积模量误差约为 10%。

通过计算固体镓的能量与单个原子能量之差,得到  $\alpha$ -Ga 的结合能为 3.72eV, 比实验值 2.81eV 大 0.9eV。考虑到局域密度近似总是过高地估计了结合能,所得结合能仍是合理的。

图 5 示出镓的 4 种相的体积与能量的关系。除了面心立方以外,其他相均不是立方相,在改变体积时,我们没有改变轴比。在  $\beta$ -Ga 中,  $z$  轴与  $x$  轴之间夹角也固定为实验值 92.02°。图 5 中的点都是在离子得到充分

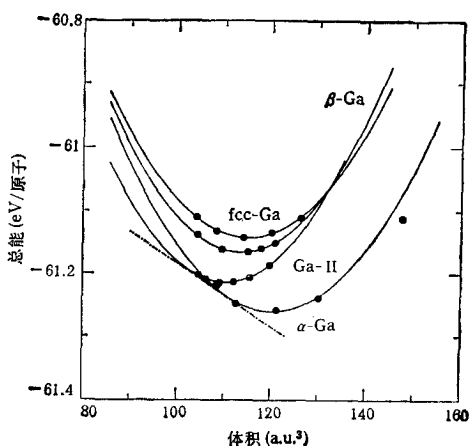


图 5  $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga, fcc-Ga 和 Ga-II 的体积与能量的计算曲线

弛豫后所得的总能量. 在较高对称性的相中, 作用在离子上的力为零, 因此离子不会移动. 从图 5 中看出,  $\alpha$ -Ga 的能量最低, 其次是 Ga-II, 这与实验完全一致.

下面根据吉布斯自由能  $G = E_{\text{tot}} - TS + PV$  来考察镓中由于压强引起的相变. 在任何压强下, 具有最低吉布斯自由能的相是最稳定的相, 如果两项具有相同的自由能, 则会从一相转到另外一相, 因为我们没有关于熵的信息, 只能简单研究零温下的由压强而引起的相变行为. 图 5 中  $\alpha$ -Ga 和 Ga-II 两相间共切线表明,  $\alpha$ -Ga 和 Ga-II 两相之间存在压强引起的  $\alpha$ -Ga 到 Ga-II 的相变, 在实验上确实观察到了这一相变<sup>[2]</sup>. 计算所得的压强为 59kbar, 与实验值 34kbar 符合很好. Bridgman<sup>[3]</sup> 测量了从  $\alpha$ -Ga 向 Ga-II 发生相变后的体积变化. 发现体积变化在实验温度范围内 (270—193K) 与温度无关, 体积变化为  $8a.u^3$ . 在我们的计算中,  $\alpha$ -Ga 相变发生在  $110a.u^3$ , 相变后 Ga-II 的体积为  $100a.u^3$ , 相变引起的体积变化为  $10a.u^3$ , 理论和实验相符合. 镓的另一重要特点是不结晶为立方相, Heine 曾定性地讨论过这一问题<sup>[6]</sup>, 认为镓立方相不稳定. 在其他理论研究中, 都预言了在很低压强下就可发生由压强引起的相变<sup>[7]</sup>, 而在实验中并没有观察到面心立方的存在. 在我们的计算中, 并没有发现有从  $\alpha$ -Ga 向 fcc-Ga 的转变的可能, 这一点与实验不相矛盾.

## 2. 能带结构

我们计算了  $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga, fcc-Ga 和 Ga-II 的能带结构. 图 6 示出  $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga 和 Ga-II 的布里渊区. 沿着高对称性方向的能量色散曲线如图 7 所示. 能量的零点都在费

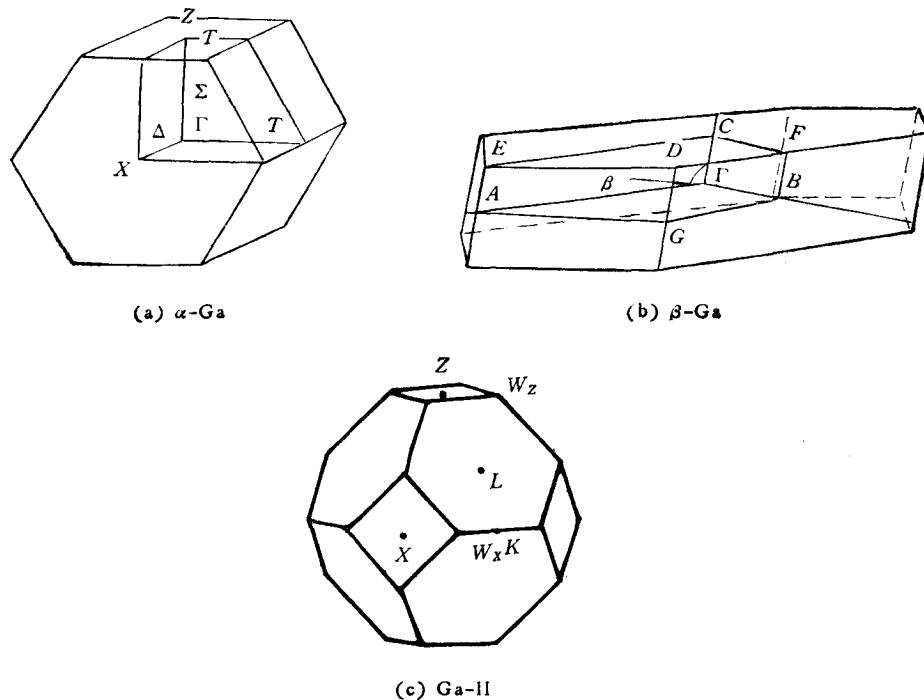
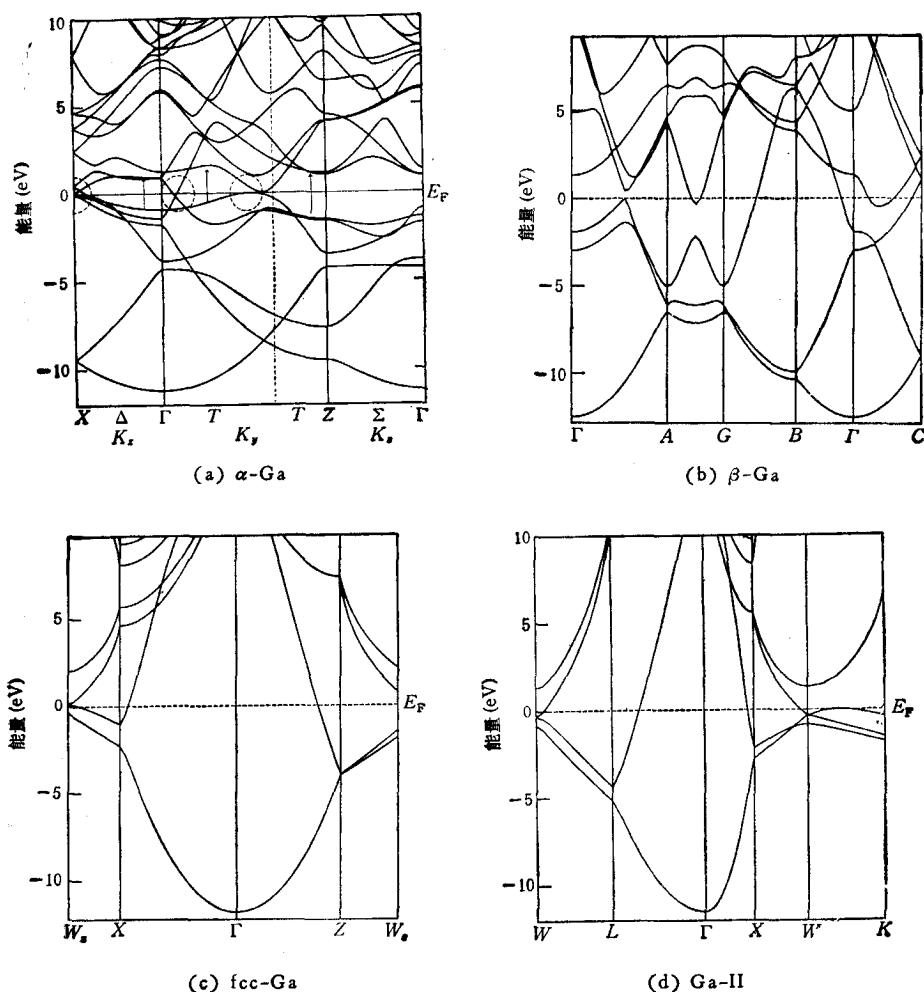


图 6 镓的第一布里渊区示意图

图 7  $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga, fcc-Ga 和 Ga-II 的能带结构

密能。对  $\alpha$ -Ga, 计算得到的能带结构与 Reed<sup>[10]</sup> 的结果类似, 总的带宽为 11.0eV, 比 Reed 的结果宽 0.4eV。费密面附近色散曲线沿  $X, Y, Z$  方向有很大的差别, 这种各向异性将导致传导的有方向性。事实上  $\alpha$ -Ga 的直流电阻与方向有关, 在 77K 时, 电阻沿  $X, Y, Z$  方向之比为:  $\rho_x:\rho_y:\rho_z = 2.14:1.0:7.43$ , 这表明费密速度沿  $Y$  方向最大, 沿  $Z$  方向最小, 从能带结构中可看出, 在  $Z$  方向有一能隙存在, 当然电阻很大。下面将从电荷密度分布看出, 这是由于电子沿着  $Z$  方向在最近邻原子之间形成键态和反键态而引起的, 与其他的经验赝势结果相比, 我们的第一性原理赝势理论得到更详细的费密面, 例如在  $T$  方向有第六带的空穴(在图中的刻度中很难分辨出), 而在经验赝势方法中没有看到这一空穴的存在, 与实验不符。

在  $\beta$ -Ga 的能带中, 计算表明第一和第二带被完全占满, 第三和第四带被部分占据, 第五和第六带完全空着, 带宽为 12.2eV。Stroud 和 Stott 采用了 APW 方法<sup>[12]</sup>计算了  $\beta$ -Ga 能带结构。比较发现, 第一性原理赝势结果与 APW 相似。而在  $\alpha$ -Ga 中, 赝势

方法与 APW 差别较大,这可能是因为  $\beta$ -Ga 比  $\alpha$ -Ga 更加密集一些,没有象  $\alpha$ -Ga 一样有共价键存在。

我们还计算了 fcc-Ga 的能带结构。Moruzzi<sup>[17]</sup> 曾对 fcc-Ga 进行过 APW 计算。我们发现赝势能带与 APW 结果相似,尽管 Moruzzi 用了稍大些的点阵常数。两种方法得到了同样的带宽 11.4eV, APW 方法得到 3.23eV/原子的结合能,而赝势方法得到了 3.55eV/原子的结合能,这种差别很可能主要来源于不同的交换关联势,因为交换关联势对结合能有重要的影响。Ga-II 能带结构如图 7 所示,它与 fcc-Ga 带很相似,带宽略比 fcc-Ga 宽 0.3eV。由于  $c$  轴与 fcc-Ga 的不同,Ga-II 的费密面将与 fcc-Ga 有很大的不同,特别是  $W_x$  附近,出现了能隙,而  $W_x$  仍与 fcc-Ga 的  $W$  点类似。

### 3. 电荷密度和态密度

我们采用四面体外延方法<sup>[18]</sup>,根据布里渊区规则网点上的能量值,计算了各个相的电子能态密度。计算结果如图 8 所示。很清楚地看出,在  $\alpha$ -Ga 中的态密度中有一 pseudo-gap 的存在,即在费密能附近,态密度非常低,这是由于  $\alpha$ -Ga 中的共价性而引起的,SP 键态全部占满,反键态空着的原因。而费密能处的态密度是来自在与镓-镓键垂直的平面上电子波函数的贡献,这些状态导致金属性,这一点也可从能带结构看出。在沿着  $z$  方向,是一些平行带,对费密能附近的态密度无贡献。

Ga-II 和 fcc-Ga 的态密度与自由电子的态密度很相似,与  $\alpha$ -Ga 相比,在费密能附近都具有较大的态密度。在亚稳相  $\beta$ -Ga 中,它的态密度基本上自由电子行为,但是我们仍可发现其态密度与  $\alpha$ -Ga 的相似之处。但有一个最重要的差别在于, $\alpha$ -Ga 中的 Pseudogap 在  $\beta$ -Ga 不复存在,这是结构变化的一个很自然的结果。在  $\alpha$ -Ga 中,每一个原子只有一个最近邻,在近邻之间形成共价键。而在  $\beta$ -Ga 中,每一个原子具有两个近邻,并且近邻之间的距离比  $\alpha$ -Ga 中的距离大 0.4a.u.,没有共价键存在。这一点可由下面给出的电荷密度分布中得到证实。我们知道,Knight-shift 与费密能处的态密度成正比,而  $\alpha$ -Ga 中费密能处的态密度为  $\beta$ -Ga 的六分之一,从而导致了  $\beta$ -Ga 中的 Knight-shift 比  $\alpha$ -Ga 大几倍。

图 9 为  $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga, Ga-II 和 fcc-Ga 的电荷密度分布图。可以很清楚看出 fcc-Ga, Ga-II 和  $\beta$ -Ga 的电荷密度都是原子电荷迭加式的,在原子核附近具有最大值,而不是在两个原子之间。而在  $\alpha$ -Ga 中,可以很清楚看到,在两个近邻原子之间存在着电荷密度的最大值。为了证实在  $\alpha$ -Ga 中成键态就在费密能以下,图 10 示出费密能以下 0.6eV 内所有态对电荷密度的贡献。我们发现这些电荷密度就是  $\alpha$ -Ga 近邻之间的共价电荷。进一步证实了  $\alpha$ -Ga 中成键态的存在,近邻之间由共价键连接。

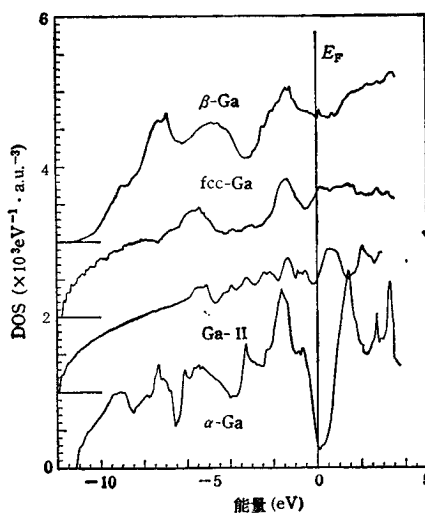


图 8 固体镓的态密度

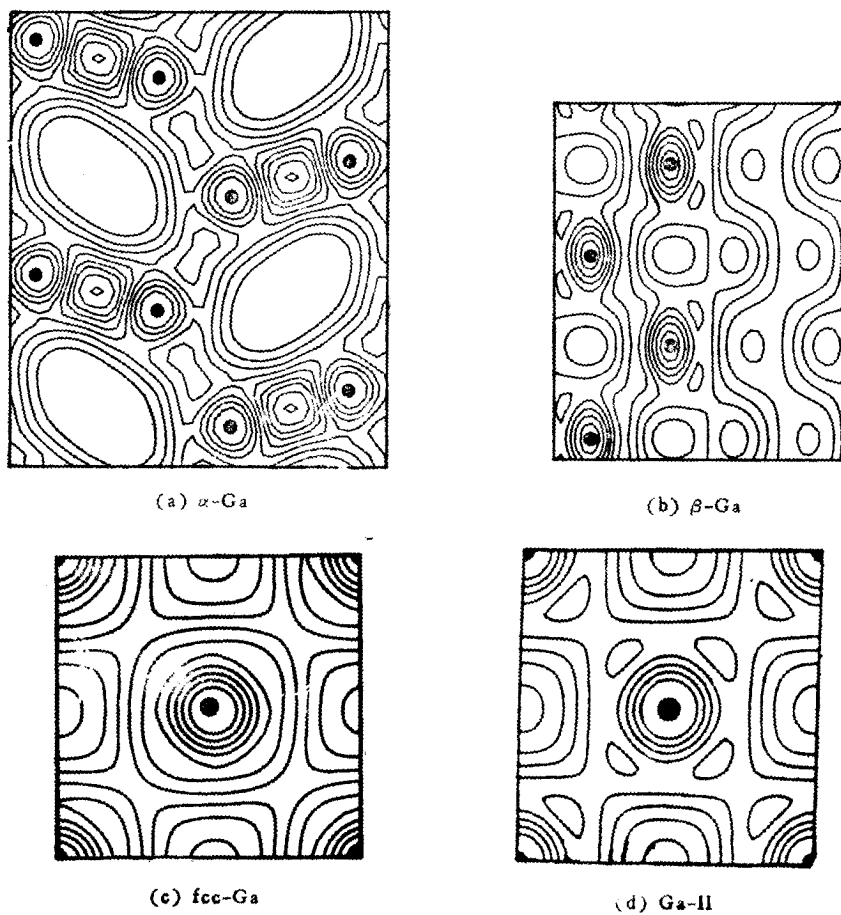
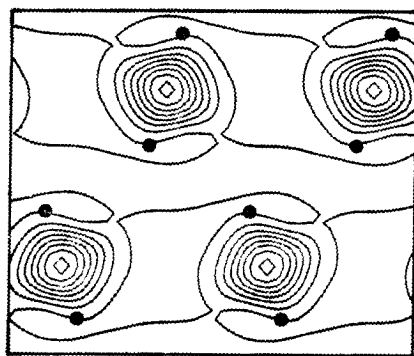


图 9 电荷密度分布

图 10  $\alpha$ -Ga 中费密能附近轨道的电荷密度

#### 四、结 语

采用密度泛函理论和局域密度近似,研究了固体镓 ( $\alpha$ -Ga,  $\beta$ -Ga, fcc-Ga, Ga-II) 的



电子结构、相稳定性等。总能的计算是在原子得到充分的弛豫以后进行的,其计算结果与实验一致,正确地得出了  $\alpha$ -Ga 是最稳定的相,压强引起的相变在  $\alpha$ -Ga 和 Ga-II 之间发生,与实验一致。计算所得的压强与实验也符合得很好。还计算了各种相的能带结构,其中一些结构与以前的结果相似,但得到了更为详细的正确的结果。

通过研究电子结构,证实了 fcc-Ga, Ga-II 和  $\beta$ -Ga 为金属相,发现在  $\alpha$ -Ga 中有明显的共价性存在,其成键态的存在被电荷密度分布而充分证实,从而发现了  $\alpha$ -Ga 中电阻各向异性的原因。共价性的存在导致了  $\alpha$ -Ga 中费密能处的态密度变得很小,这也是  $\alpha$ -Ga 的 Knight-shift 比  $\beta$ -Ga 小很多的直接原因。

- [1] P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **48**(1935), 893.
- [2] A. Jayaraman, W. Klement, R. C. Newton and C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(1963), 7.
- [3] L. F. Vereshchagin, S. S. Kabalkina and Z. V. Trivoritskaya, *Soviet Physics-Doklady*, **9**(1965), 894.
- [4] C. E. Weir, G. J. Piermarini and S. Block, *J. Chem. Phys.*, **54**(1971), 2768.
- [5] L. Bosio, A. Defrain, *Acta Cryst.*, **25**(1969), 995.
- [6] V. Heine, *J. Phys. C*(1968), 222;  
V. Heine and D. Weaire, *Solid State Physics*, **24**(1970), 249.
- [7] J. E. Inglesfield, *J. Phys. C*, **2**(1968), 1337.
- [8] M. I. Valic and D. L. Williams, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**(1972), 1583.
- [9] J. C. Slater, G. F. Koster and J. H. Wood, *Phys. Rev.*, **126**(1962), 1307.
- [10] W. A. Reed, *Phys. Rev.*, **188**(1969), 1184.
- [11] J. H. Wood, *Phys. Rev.*, **146**(1966), 432.
- [12] J. D. Stroud, M. J. Stott, *J. Phys. F*, **5**(1975), 1667.
- [13] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2471.
- [14] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5048.
- [15] 龚新高,物理学报,待发表.
- [16] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **3**(1944), 244.
- [17] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon Press, Inc.
- [18] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Solid State Comm.*, **41**(1971), 6;  
G. Lehan, M. Taut, *Phys. Status Solidi (b)*, **54**(1972), 469.

## ELECTRONIC STRUCTURES OF SOLID GALLIUM

GONG XIN-GAO

*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*

(Received 8 July 1992)

### ABSTRACT

The electronic structures of solid gallium have been calculated by *ab-initio* molecular dynamics, the results are good in agreement with experiments. The results show that  $\beta$ -Ga, Ga-II, fcc-Ga are metallic-like, but in  $\alpha$ -Ga there is a covalent bond existing between the nearest neighbours. The phase stability of solid gallium has been also discussed.

**PACC:** 6150L; 6155; 7125P