

УДК 621.794.61

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА <111>-ОРИЕНТИРОВАННЫХ GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP и InSb НАНОШНУРОВ

Д.А. ЯЦЫНО, Д.Б. МИГАС, Я.С. АРСИТОВ, А.Б. ФИЛОНОВ, Б.С. КОЛОСНИЦЫН

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 14 октября 2014*

Приведены результаты расчетов методами из первых принципов <111>-ориентированных GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb наноструктур со структурой цинковой обманки, которые показывают, что морфология таких наноструктур кардинально влияет на их электронные свойства. Установлено, что для наноструктур с {011} гранями на поверхности формирование небольших по размеру {112} кромок между соседними {011} гранями приводит к более стабильной структуре и удаляет поверхностные состояния в районе запрещенной зоны без пассивации водородом.

Ключевые слова: A^{III}-B^V наноструктуры, морфология и зонная структура наноструктур.

Введение

В настоящее время полупроводниковые наноструктуры и гетероструктуры на их основе не только привлекают все большее внимание исследователей, так как они являются перспективными одномерными строительными блоками для нанoeлектроники, но и уже используются в различных приложениях [1]. Среди них наноструктуры соединений A^{III}-B^V – потенциальные кандидаты для будущих электронных и оптоэлектронных устройств, поскольку объемные материалы A^{III}-B^V характеризуются высокой подвижностью носителей заряда и являются прямозонными полупроводниками с первым прямым переходом, имеющим существенную силу осцилляторов. Объемные материалы соединений группы A^{III}-B^V (а именно, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb) имеют структуру только цинковой обманки, а наноструктуры данных соединений могут кристаллизоваться, как в структуре цинковой обманки, так и в структуре вюрцита. Для наноструктур структура вюрцита становится более стабильной из-за меньшей плотности оборванных связей на поверхности наноструктур по сравнению со структурой цинковой обманки [2–4]. Тем не менее, наноструктуры со структурой цинковой обманки и ориентацией <111> могут быть легко выращены по механизму роста «пар-жидкость-твердое тело» [1, 5]. Экспериментально установлено, что их поперечное сечение имеет форму шестигранника с {011} или {112} гранями на поверхности [6–8], а также треугольную форму с гранями {112} [9]. Теоретические исследования стабильности GaP, GaAs, InP и InAs наноструктур показали, что структура вюрцита является более стабильной по сравнению со структурой цинковой обманки, в то время как стабильность наноструктур со структурой цинковой обманки не зависела от морфологии [2–4, 10–14]. Моделирование электронных свойств GaAs, InP и InAs наноструктур, которые имели структуру цинковой обманки и только {011} грани на поверхности, предсказало появление металлических свойств, так как даже при наличии энергетической щели уровень Ферми пересекал несколько зон, которые сформированы состояниями поверхностных атомов, находящихся на кромках [2, 10, 14, 15]. Также обнаружено, что пассивация водородом оборванных связей на поверхности таких наноструктур приводила к удалению поверхностных состояний из энергетического диапазона

возле запрещенной зоны [11, 12, 15–17]. Однако нанощнуры с {112} гранями и структурой цинковой обманки, а также нанощнуры со структурой вюрцита не требовали пассивации водородом для исследования их полупроводниковых свойств [2, 10, 13, 14]. Таким образом, целью данной статьи является проведение теоретического исследования стабильности и электронных свойств нанощнуров соединений $A^{III}-B^V$ (GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP и InSb) с помощью методов из первых принципов и выявление взаимосвязи между морфологией и зонным спектром этих соединений с целью практического применения в полупроводниковых приборах нового поколения.

Метод и методика расчета

Для полной структурной оптимизации и расчета зонных спектров нанощнуров был применен первопринципный метод псевдопотенциалов, реализованный в программном пакете VASP, с базисным набором плоских волн [18]. В качестве обменно-корреляционного потенциала использовалось приближение локальной плотности Сеперли и Олдера. Рассматривались $\langle 111 \rangle$ -ориентированные нанощнуры с сечением в форме шестигранника и {011} гранями на поверхности. Для расчета энергетического спектра нанощнуров применялся метод «сверхъячейки», когда путем добавления «слоя» вакуума, порядка 9 Å, происходило «разделение» соседних наноструктур в пространстве. При таком подходе удовлетворяются требования трехмерных периодических граничных условий и появляется возможность проводить расчет структур с пониженной размерностью. Установлено, что дальнейшее увеличение толщины вакуумного слоя не приводит к существенным изменениям полной энергии системы, что указывает на отсутствие взаимодействия между соседними нанощнурами. Энергия отсечки плоских волн была выбрана на уровне 250 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось на сетках с различным набором точек. Окончательные итерации были проведены на сетке $1 \times 1 \times 6$. Атомная релаксация проводилась пока силы, действующие на атомы, не стали меньше $0,04$ эВ/Å. Оптимизация параметра решетки вдоль оси нанощнура ($a_{||}$) проводилась путем постепенного увеличения или уменьшения его значения наряду с релаксацией атомных позиций до достижения равновесия. Параметры решеток для объемных материалов (a_{bulk}), представленные в таблице, оказались очень близки к экспериментальным значениям. Перенос заряда был проанализирован с помощью метода Бадера.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены сечения в форме шестигранника $\langle 111 \rangle$ -ориентированных нанощнуров соединений $A^{III}-B^V$ со структурой цинковой обманки и гранями {011} на поверхности. Морфология без небольших по размеру {112} граней использовалась во всех предыдущих расчетах [2–4, 10–17], где три атома V группы элементов и три атома III группы на разных краях имели три и одну оборванные связи, соответственно. Тем не менее, появление небольших по размеру {112} граней, выступающих в качестве кромок между соседними {011} гранями, привело к понижению полной энергии для кремниевых нанощнуров с направлением роста $\langle 111 \rangle$, так как были удалены атомы на поверхности с двумя оборванными связями, образуя структуры с димерами. В отличие от кремниевых нанощнуров, где все шесть {112} граней эквивалентны, в случае нанощнуров соединений $A^{III}-B^V$ половина {112} граней имеют B^V-B^V димеры и отсутствуют атомы V группы элементов с тремя оборванными связями, в то время как другая половина имеет $A^{III}-A^{III}$ димеры практически без оборванных связей. Димеры B^V-B^V четко видны на рис. 1, в то время как атомы, образующие димеры $A^{III}-A^{III}$ после релаксации оказались смещены внутрь, что приводит к небольшому наклону {011} граней по отношению к граням {112} с B^V-B^V димерами. Длины димеров (d) оказались сопоставимы с соответствующими межатомными $A^{III}-B^V$ расстояниями (таблица), и прослеживается хорошая корреляция длины димера в зависимости от его состава: димеры P-P практически подобны для GaP и InP нанощнуров, в то время как димеры Ga-Ga схожи для GaP, GaAs и GaSb нанощнуров. Следует отметить, что основные структурные особенности поперечных сечений, показанных на рис. 1, одинаковы для GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb нанощнуров и не зависят от их диаметра (в нашем случае от 1,5 до 4,0 нм). Длины димеров остаются постоянными при

изменении диаметра нанощнуров. Были найдены параметры решеток вдоль их оси ($a_{||}$) для всех нанощнуров (таблица), значения которых оказались немного меньше, чем начальные значения, соответствующие объемным (a_{bulk}). Установлено, что с увеличением диаметра нанощнуров $a_{||}$ приближалось к a_{bulk} .

Параметры решеток (a), длины димеров (d) и распределение заряда (q)

Наименование параметра	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
a_{bulk}	5,419	5,623	6,067	5,871	6,063	6,468
$a_{ }$	5,415	5,610	6,046	5,867	6,038	6,446
$d_{\text{III-V}}$	2,35	2,43	2,63	2,54	2,63	2,80
$d_{\text{V-V}}$	2,24	2,49	2,88	2,21	2,46	2,86
$d_{\text{III-III}}$	2,44	2,45	2,46	2,76	2,78	2,79
q_{bulk}	0,56	0,58	0,12	0,56	0,53	0,21
q_{III}	0,47	0,38	0,20	0,45	0,39	0,25
q_{V}	0,39	0,30	0,14	0,36	0,30	0,16

Здесь, в таблице, $d_{\text{III-V}}$ – $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ межатомные расстояния в объеме (Å), $d_{\text{V-V}}$ и $d_{\text{III-III}}$ – длины, соответственно, $\text{B}^{\text{V}}\text{-B}^{\text{V}}$ (Å) и $\text{A}^{\text{III}}\text{-A}^{\text{III}}$ (Å) димеров на $\{112\}$ гранях нанощнуров после полной структурной оптимизации; q_{bulk} – перенос заряда между атомами в объемных материалах (в единицах заряда электрона), а q_{III} и q_{V} , соответственно, между $\text{A}^{\text{III}}\text{-A}^{\text{III}}$ (в единицах заряда электрона) и $\text{B}^{\text{V}}\text{-B}^{\text{V}}$ (в единицах заряда электрона) димерами на $\{112\}$ гранях нанощнуров.

Очевидно, что формирование небольших по размеру $\{112\}$ граней в $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ нанощнурах уменьшает плотность оборванных связей на поверхности по отношению к нанощнурам без $\{112\}$ граней, так как удаляются атомы V группы на кромках с тремя оборванными связями. Такой способ приводит к понижению полной энергии для всех рассматриваемых здесь нанощнуров, как видно на рис. 2.

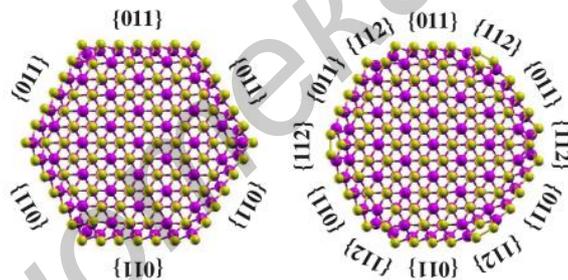


Рис. 1. Сечения $\langle 111 \rangle$ -ориентированных $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ нанощнуров без (слева) и с (справа) небольшими по размеру $\{112\}$ гранями и диаметрами около 2,6 нм. Темным и светлым цветами обозначены атомы III и V групп, соответственно

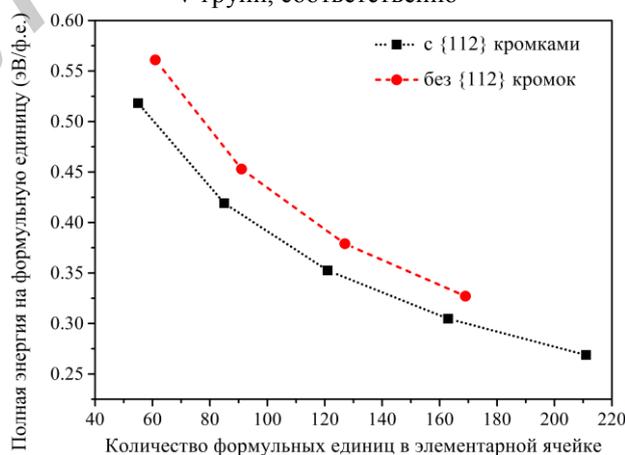


Рис. 2. Зависимость полной энергии для случая GaAs нанощнуров, выраженная на Ga-As формульную единицу в зависимости от числа формульных единиц в элементарной ячейке. Ноль на шкале энергий соответствует энергии формульной единицы в объеме GaAs

Анализ распределения заряда (q) между атомами в объемных материалах и нанопроводах группы $A^{III}-B^V$ показал, что для объемных фосфидов и арсенидов атомы III группы отдают, а атомы V группы принимают около $0,53 - 0,58e^-$ (таблица), в то время как для антимонидов перенос заряда меньше ($0,12 - 0,20e^-$). В случае нанопроводов фосфидов и арсенидов перенос заряда, по существу, такой же, как и для соответствующих объемных материалов, за исключением атомов, образующих димеры (таблица) и их соседей. Для нанопроводов антимонидов диапазон распределения заряда на $0,2e^-$ больше по сравнению с объемными материалами.

Для $\langle 111 \rangle$ -ориентированных $A^{III}-B^V$ нанопроводов атомные $A^{III}-B^V$ пары, находящиеся между двойными слоями, параллельны оси нанопровода и не совпадают друг с другом в проекции сечения нанопровода в случае одной элементарной ячейки. Таким образом, можно просуммировать индивидуальные атомные заряды для каждой $A^{III}-B^V$ пары, получив информацию о перераспределении заряда, проецированного на сечение нанопровода (рис. 1). Мы предположили, что $A^{III}-B^V$ пара атомов может быть заряжена положительно или отрицательно, если их суммарный заряд соответственно меньше или больше $8e^-$ (любой атом III и V группы имеет три и пять валентных электронов, соответственно). Очевидно, что $\{011\}$ грани заряжаются положительно, в то время как $\{112\}$ грани накапливают отрицательный заряд. Чтобы нейтрализовать заряд, накапливаемый на поверхности нанопроводов, в приповерхностной области скапливается отрицательный заряд, а внутренняя область содержит как положительно, так и отрицательно заряженные $A^{III}-B^V$ пары (рис. 3). Такой характер распределения заряда не зависит от состава и диаметров нанопроводов. Даже при том, что (011) поверхность является не полярной, в случае рассматриваемых $A^{III}-B^V$ нанопроводов $\{011\}$ грань накапливает положительный заряд, значение которого относительно небольшое: $0,04 - 0,06e^-$ на $A^{III}-B^V$ пару, за исключением некоторых угловых пар, значения которых $0,14 - 0,20e^-$. Таким образом, для $A^{III}-B^V$ нанопроводов с диаметром 4 нм положительный заряд порядка $1e^-$ может накапливаться на каждой $\{011\}$ грани, если длина нанопровода равна длине двух элементарных ячеек вдоль оси нанопровода.

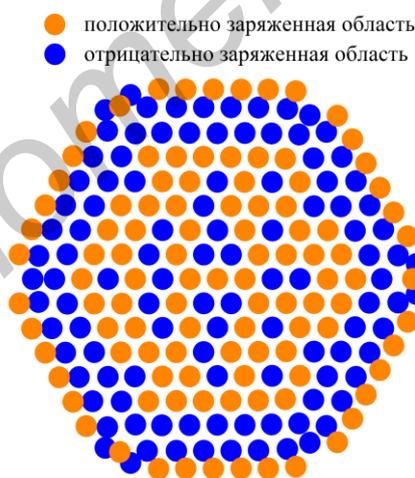


Рис. 3. Распределение заряда в $A^{III}-B^V$ нанопроводах с $\{112\}$ гранями

Все зонные структуры GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb нанопроводов без $\{112\}$ граней и имеющих различные диаметры указывают на наличие металлических свойств, так как уровень Ферми пересекает несколько зон даже при наличии энергетической щели, что хорошо видно на рис. 4 (ноль на шкале энергий соответствует уровню Ферми и показан пунктирной линией). Эти зоны, в основном, сформированы p -состояниями атомов III и V групп с оборванными связями, которые расположены по краям между соседними $\{011\}$ гранями, что и было показано во всех предыдущих теоретических расчетах [2,10,14,15]. Авторами установлено, что $A^{III}-B^V$ нанопроводы с небольшими $\{112\}$ гранями являются не только более стабильными, но они обладают полупроводниковыми свойствами, так как уровень Ферми

находится в запрещенной зоне (на рис. 4, нижняя панель) для GaP, GaAs и GaSb нанотрубок с диаметром 4 нм верхняя по энергии валентная зона и нижняя по энергии зона проводимости представлены пунктирными линиями, зоны выравнены по потолку валентной зоны в точке Γ , ноль на шкале энергий соответствует потолку валентной зоны. Кроме того, GaP и GaAs нанотрубки имеют квазипрямозонный характер запрещенной зоны: дно зоны проводимости имеет два минимума в Γ и Z точках, которые близки по энергии, в то время как хорошо различимый максимум валентной зоны находится в Γ точке (рис. 4). GaSb нанотрубка является непрямозонным полупроводником, так как минимум зоны проводимости в точке может быть обнаружен в Z точке, а максимум валентной зоны – в Γ . Помимо уменьшения ширины запрещенной за счет ослабления эффектов квантового ограничения при увеличении диаметров GaP, GaAs и GaSb нанотрубок, выявлен переход к прямозонному характеру запрещенной зоны: начиная с диаметра порядка 4 нм эти нанотрубки имеют первый прямой переход в точке Γ (рис. 4), так как минимум зоны проводимости в точке Z смещается значительно вверх по энергии. В то же время, InP, InAs и InSb нанотрубки независимо от их диаметра являются прямозонными полупроводниками с первым прямым переходом в точке Γ .

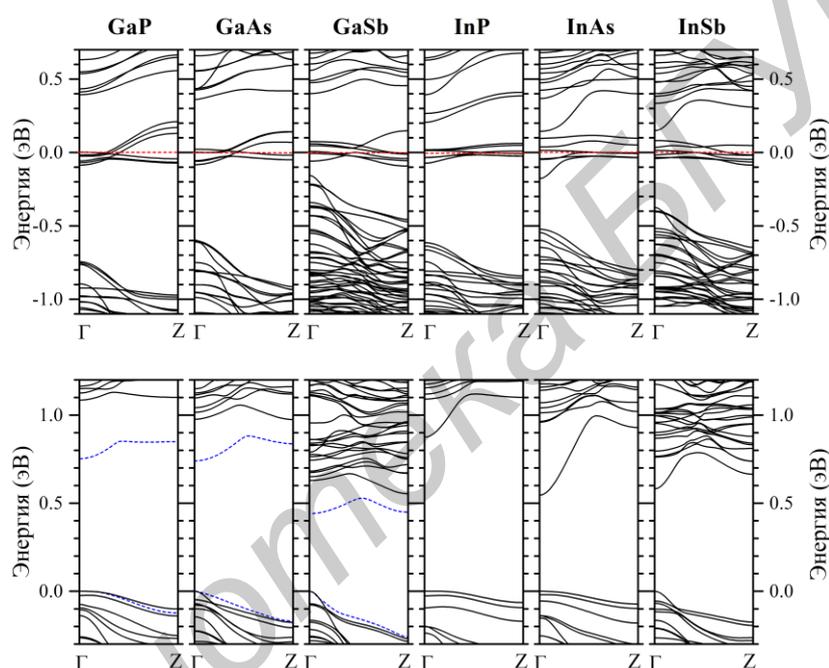


Рис. 4. Зонные структуры $A^{III}-B^V$ нанотрубок без $\{112\}$ граней и диаметрами около 2,6 нм (верхняя панель) и зонные структуры $A^{III}-B^V$ нанотрубок с $\{112\}$ гранями и диаметрами около 2,6 нм (нижняя панель)

Дисперсия верхней валентной зоны и дна зоны проводимости гидрогенизированных GaP [17], GaSb [16], InP [12] и InAs [16] нанотрубок отличается от обычных нанотрубок, представленных на рис. 4, так как пассивация водородом приводит к хорошо различимым максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости в точке Γ , которые характеризуются s - и p -состояниями атомов, принадлежащих внутренней области нанотрубки. Кроме того, гидрогенизированные GaP [17] и GaSb [16] нанотрубки представляют собой прямозонные полупроводники при диаметрах менее 4 нм. Однако переход к непрямозонному характеру запрещенной зоны для GaP нанотрубок с диаметрами 4 нм и более предсказывается в работе [17]. В нашем случае отчетливо проявляется небольшая дисперсия верхней по энергии валентной зоны, а нижняя зона проводимости имеет два минимума близких по энергии, однако прямозонный характер запрещенной зоны только ожидается в нанотрубках с диаметром более 4 нм. Более того, установлено, что для нанотрубок фосфидов оба максимума валентной зоны и минимум зоны проводимости в основном определяются p -состояниями поверхностных атомов III и V групп, в то время как для нанотрубок арсенидов значительный вклад также вносят и атомы внутренней части нанотрубки и, в конечном итоге, для нанотрубок антимонидов p -состояния почти всех атомов можно найти в точках экстремумов.

Заключение

Электронные свойства <111>-ориентированных A^{III}-B^V нанопроводников могут изменяться от полупроводниковых до металлических в зависимости от наличия или отсутствия небольших по размеру {112} граней между соседними {011} гранями на поверхности. Предложенная морфология A^{III}-B^V нанопроводников со структурой цинковой обманки и {112} гранями является не только термодинамически выгодной, но и приводит к полупроводниковым свойствам. Металлические свойства A^{III}-B^V нанопроводников обусловлены наличием поверхностных состояний в районе запрещенной зоны, что указывает на весомый вклад поверхностной составляющей в проводимость данных наноструктур. Подбор режимов синтеза с последующей обработкой позволит контролируемо получать A^{III}-B^V нанопроводники с заданными свойствами.

EFFECT OF MORPHOLOGY ON ELECTRONIC PROPERTIES OF THE <111> - ORIENTED GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP AND InSb NANOWIRES

D.A. YATSYNA, D.B. MIGAS, Y.S. ARSITOV, A.B. FILONOV, B.S. KOLOSNITSYN

Abstract

The results of calculations by means of the first principles methods of the <111> -oriented GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb nanowires with zinc-blende structure show that the morphology of nanowires affects their electronic properties. It has been established that for nanowires with {011} facets the formation of small-sized {112} edges between adjacent {011} facets results in a stable structure and removes the surface states in the band-gap area without the hydrogen passivation.

Список литературы

1. Lu W., Lieber C. M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. R387-R406.
2. Galicka M., Bukala M., Buczko R. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 454226 (6).
3. Yamashita T., Akiyama T., Nakamura K. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. Vol. 49. P. 055003 (5).
4. Leitsmann R., Bechstedt F. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 063528 (9).
5. Mohan P., Bag R., Singh S. et. al. // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 025601 (5).
6. Johansson J., Karlsson L.S., Svensson C.P.T. et. al. // J. Cryst. Growth. 2007. Vol. 298. P. 635–639.
7. Jeppsson M., Dick K.A., Wagner J.B. et. al. // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. P. 4115–4121.
8. Bjork M., Schmid H., Breslin C.M. et. al. // J. Cryst. Growth. 2012. Vol. 344. P. 31–37.
9. Kang J.H., Gao Q., Parkinson P. et. al. // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. P. 415702 (11).
10. Rosini M., Magri R. // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 6021–6031.
11. Moreira M.D., Vanazuela P., Wiwa R.H. // Nanotechnology. 2010. Vol. 21. P. 285204 (7).
12. Schmidt T.M., Wiwa R.H., Vanazuela P. et. al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 193404 (4).
13. Akiyama T., Nakamura K., Ito T. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 235308 (6).
14. Cahangirov S., Ciraci S. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 165118 (8).
15. Schmidt T.M. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 123117 (3).
16. Sun W.F., Li M.C., Zhao L.C. // Comp. Mater. Sci. 2010. Vol. 50. P. 780-789.
17. Santos C.B.E., Schmidt T.M. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 103715 (7).
18. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 14251.