

(InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线第一原理研究*

孙伟峰^{1)†} 郑晓霞²⁾

1) (哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室,

黑龙江省电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080)

2) (黑龙江工程学院计算机科学与技术系, 哈尔滨 150050)

(2011年9月13日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

半导体纳米线作为纳米器件的作用区和连接部分具有理想的形状, 把电子运动和原子周期性限制在一维结构当中. 通过体材料的已知特性, 有效地选择材料组分使纳米线的低维结构优点更加突出. 此外, 还可以通过其他方式来调整纳米线特性, 如控制纳米线直径、晶体生长方向、结构相、表面晶体学晶面和饱和度等内部或固有的特性; 施加电场、磁场、热场和力场等外部影响. 体材料 InAs 和 GaSb 的晶格常数非常相近, 因此 InAs/GaSb 异质结构晶格失配很小, 可生长成为优良的红外光电子材料. 另外, 体材料 InAs 在二元 III—V 化合物半导体中具有最低的有效质量, 这使得电子限制在 InAs 层的 InAs/GaSb 超晶格具有良好的输运特性. 本文通过第一原理计算研究轴线沿 [001] 和 [111] 闪锌矿晶体学方向的 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线 (下标表示分子或双原子单层的数量) 的结构、电子和力学特性, 以及它们随纳米线直径 (线径约为 0.5—2.0 nm) 的变化规律. 另外, 分析了外部施加的应力对电子特性的影响, 考察了不同线径 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的电子带边能级随轴向应变的变化, 从而确定超晶格电子能带的带边变形势.

关键词: 第一原理, InAs/GaSb 超晶格, 半导体纳米线, 能带结构

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

1 引言

由半导体制成的纳米线是一种用途极为广泛的低维结构^[1], 在技术应用上有很大的潜力和前景. 近年来, 自立 (free-standing) 半导体纳米线因其特殊的晶体结构以及独特的电子和光学性质而备受关注. 与单壁纳米管不同, 纳米线对材料的种类没有要求, 可以由各种各样的材料制作而成. 纳米线的生长技术在近二十年得到了迅速地发展, 纳米线的长度、线径和质量已经能够精确控制^[2]. 在纳米线制作过程中, 可以沿纳米线方向改变组成材料, 使纳米线包含不同材料的片段, 形成异质结构^[3], 还可通过在籽线外边包覆相匹配的壳材料来制作芯-壳纳米线异质结构^[4], 结合这两种技术就可以在纳米线中制造量子点^[5]. 由于纳米线的声子散射率比较低^[6], 纳米线结构将在生物学、光学、电

学和光电子学应用中获得优越的输运特性^[7]. 很多种半导体材料都可以相结合制作成纳米线异质结构, 如片段式 (segmented) 纳米线和超晶格纳米线. 基于这些纳米线技术上的成就, 很多电子、光电子纳米器件, 如共振隧道二极管^[8]、低维光电探测器^[9]、生物传感器^[10]、电驱动激光器^[11]、集成纳米电路^[12] 已经得以实现.

由于具有独特的能带结构, InAs/In_xGa_{1-x}Sb 超晶格作为红外探测材料已经被广泛地应用于高探测率红外光电探测器, 根据不同的超晶格结构具有不同的响应波段, 包括从短波 (0.7—2 μm) 到超长波 (14—30 μm) 的红外谱, 这些波段用于不同的红外系统中^[13-15]. 而 InAs/In_xGa_{1-x}Sb 超晶格的低维结构, 如纳米线等, 必将显现出特有的新特性, 很可能更有效地应用于红外光电探测器.

迄今为止, 已经有很多关于 InAs 和 GaSb 纳米线的理论研究报道, Pistol 等^[16] 用应变相关

* 国家自然科学基金 (批准号: 50502014, 50972032) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA03Z407) 资助的课题.

† E-mail: kingstel@163.com

的 $k \cdot p$ 理论, 对沿 [001] 和 [111] 两个方向的应变片段式 InAs 和 GaSb 纳米线的能带结构进行了计算; Persson 等^[17] 利用原子紧束缚方法, 对正方形和长方形横截面的自立 [001] InAs 纳米线的能带结构进行了理论研究; dos Santos 等^[18] 对闪锌矿结构的 [111] 方向 InAs 纳米线的力学、电子和结构特性进行了第一原理计算; Singh 等^[19] 通过广义梯度近似的从头计算方法, 对不同形状 GaSb 纳米线的结构稳定性和电子特性进行了理论研究; Thelander 等^[20] 对 InAs 纳米线和 InAs/InP 纳米线异质结构的电子输运特性进行了系统的研究. 但直到现在, 无论是在理论计算还是在实验上都还没有关于 InAs/GaSb 超晶格纳米线研究的报道.

闪锌矿晶体结构的 [001] 和 [111] 方向的纳米线及其正多边形横截面 (正方形和正六边形) 几何结构是实验中最常见的^[21]. 本文对基于闪锌矿晶体结构的 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线 (下标表示分子或双原子单层的数量) 的结构、电子和力学特性进行了第一原理计算. 计算分析了纳米线的结构和力学特性对纳米线直径 (线径) 的依赖关系以及电子特性随线径和应力的变化规律, 并考察了线轴的晶体学方向 ([001] 和 [111]) 对材料特性的影响以及超晶格纳米线与超晶格的区別.

2 计算方法与理论描述

自立 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的原子结构、力学特性和电子能带结构由基于密度泛函理论 (DFT) 的第一原理赝势平面波法进行计算, 采用材料计算软件 Materials Studio 4.3 中的 Castep 模块计算程序^[22]. 交换相关密度泛函采用广义梯度近似 (GGA) 下的 RPBE 泛函^[23]. Kohn-Sham 单电子波函数由平面波展开, 平面波的截止能量为 310 eV. 核与价电子的相互作用通过超软赝势 (ultrasoft pseudopotentials, USPPs) 来描述^[24]. 纳米线一维布里渊区上的 k 点取样在 Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 20$ 格点^[25] 上进行, 以使电子总能量的收敛性小于每原子 1.0×10^{-5} eV (记为 1.0×10^{-5} eV/atom). 自洽场迭代的收敛容忍度设为 1.0×10^{-5} eV/atom, 以获得足够高的精度. 利用共轭梯度方法的迭代方案对能量泛函进行最小化, 使得作用于原子上的力和系统应力分别小于 0.03 eV/Å 和 0.05 GPa, 以此来优化原子坐标和超胞尺度, 从而获得平衡结构. 杨

氏模量和泊松比由 Castep 程序计算的弹性常数来获得. 对于体材料, 采用 GGA 计算得到的带隙宽度明显比实验值小, 但是所预测的能带特性比较精确. 本文并非使用精细的理论方法来校正 GGA 的误差, 而是用半经验的 “scissor” 方法^[26] 来校正带隙宽度计算值, 并且认为纳米线系统的 GGA 带隙误差大小和相应三维材料相近. 在计算电子能带时, 将 “scissor” 校正值设为 0.5 eV (通过 InAs 和 GaSb 体材料的 GGA 计算值与实验值进行比较获得).

所研究的闪锌矿 [001] 和 [111] InAs/GaSb 超晶格纳米线的横截面分别为正方形和六边形, 侧面分别为 4 个和 6 个 $\{110\}$ 晶面, 线径分别约为 $D = 1, 2, 3, 4 \times (a \text{ 和 } \sqrt{3}a/2)$, a 为纳米线在垂直线轴方向 (径向) 上的闪锌矿平衡晶格常数. 图 1 为这些超晶格纳米线的原子结构和横截面的示意图. 表面的悬挂化学键用赝氢 (pseudohydrogen) 原子进行化学饱和^[27]. 在实际建模和计算时仍然保持三维周期性结构, 但是超晶格纳米线侧面周围有厚度约为 15 \AA 的真空层, 这样可以避免在垂直线轴方向上相邻单胞内的纳米线相互作用, 因此实际上是对单个纳米线进行计算. 对应于四种不同的线径, [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的分子或双原子单层中的原子数 (III+V 族原子) 分别为 9, 25, 49, 81 和 7, 19, 37, 61 (不包括赝氢原子). 由于闪锌矿结构在 [111] 方向上为三层双原子 (或分子) 堆垛方式, 因此, [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的每个超胞在轴线方向上包含三层 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 分子双层, 如图 1(b) 所示.

在纳米线的研究中, 没有对线径进行明确的定义, 可以根据实际需要和方便来进行不同的定义. 本文把线径定义为包含纳米线而不包括饱和悬挂键原子 (如赝氢原子) 的最细圆柱的横截面直径, 即横截面外接圆的直径. 在计算中, 纳米线的体积为规则四角棱柱和六角棱柱的体积. 纳米线特性与线径的函数关系当然与线径的定义有关, 但它们的变化趋势却与线径的具体定义无关, 而具体数值则与纳米线的实际几何形状和大小相对应.

为了检验所采用计算方法的精确性和计算纳米线结构特性的大尺度极限值, 用相同的第一原理方法计算了基于闪锌矿晶体结构的 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格的结构、电子能带和力学特性. 在电子自洽场计算中, 布里渊区积分在 Monkhorst-Pack $5 \times 5 \times 5$ 格点上进行 k 点取样. 表 1 列出了计算得到的超晶格几何优化结构的平

平衡晶格常数(超胞)、电子能带带隙(直接带隙,在布里渊区中心)以及生长轴方向(z)的杨氏模量和泊松比(P_{zx} 或 P_{zy}).其中, a, b, c 分别为 x, y, z 轴方向的晶格常数($x-y$ 为超晶格层平面方向, z 为生长轴方向).为了便于比较,将InAs和GaSb体材料在

相应方向上的力学特性实验值(温度 $T = 300\text{ K}$)^[28]列于表1.由于闪锌矿结构在 $[111]$ 方向为三层双原子堆垛方式, $[111]$ (InAs)₁/(GaSb)₁超晶格的每个超胞在生长轴方向实际上包含三层(InAs)₁/(GaSb)₁分子双层,所以生长轴方向上的超胞晶格常数较大.

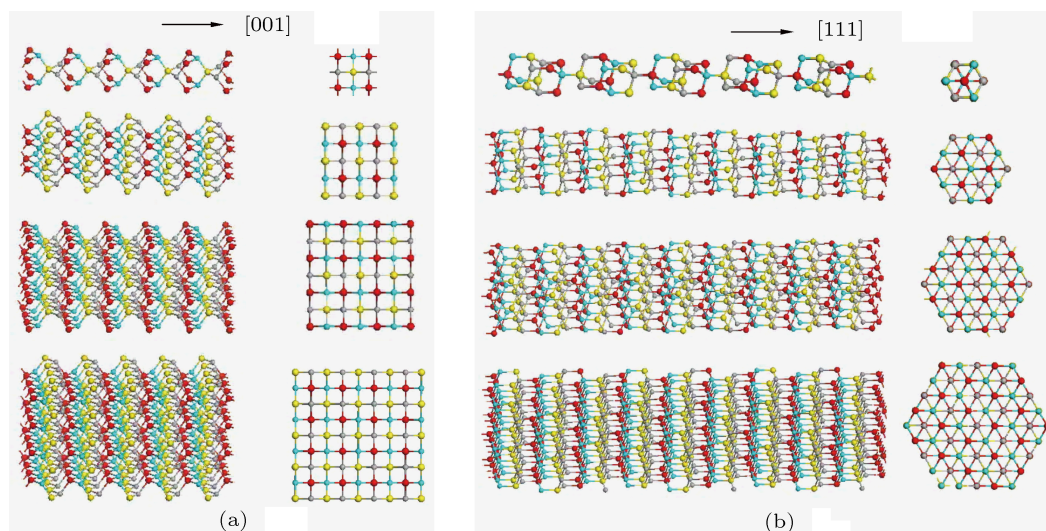


图1 超晶格纳米线的原子结构(左列)及其横截面(右列)示意图,纳米线侧面为闪锌矿 $\{110\}$ 晶面,由上到下分别为 $D = 1, 2, 3, 4 \times (a$ 和 $\sqrt{3}a/2)$,红色、浅蓝色、黄色、灰色圆球分别表示In, As, Ga, Sb原子 (a) $[001]$ (InAs)₁/(GaSb)₁; (b) $[111]$ (InAs)₁/(GaSb)₁

表1 $[001]$ 和 $[111]$ (InAs)₁/(GaSb)₁超晶格平衡结构(几何优化)的超胞晶格常数、电子能带带隙 E_g 、生长轴方向的杨氏模量 Y 和泊松比 P 的计算结果以及InAs和GaSb体材料的力学特性实验值($T = 300\text{ K}$)^[28]

	$a, b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	E_g/eV	Y/GPa	P
$[001]$ (InAs) ₁ /(GaSb) ₁	6.119	6.211	0.700	50.356	0.329
$[111]$ (InAs) ₁ /(GaSb) ₁	4.443	21.702	0.502	89.507	0.216
InAs $[001]$				51.4	0.352
InAs $[111]$				96.7	0.222
GaSb $[001]$				63.2	0.313
GaSb $[111]$				103	0.195

3 结果与讨论

3.1 结构和力学特性

在体材料中,当化学键在材料表面断裂而形成表面层时会发生两种过程,分别被称作弛豫和重构.材料表面原子的化学环境和内部原子截然不同,即使表面悬挂键已经饱和(通过类氢原子等),表面原子的化学键强度仍然有明显的差异.这种表面与内部原子化学键强度的差异将导致材料表面与内部的晶格常数出现明显的差别,因此在表面和内部原

子之间会出现张应力或压应力,形成整个系统的平衡晶格常数,该平衡晶格常数依赖于材料的表面与体积比.对于小线径纳米线,随着表面与体积比的增加(线径减小),整个系统平衡晶格常数形成,这是减小内部应力的因素之一.

对于所InAs/GaSb超晶格纳米线,因为已经对表面悬挂键进行了化学饱和钝化,所以只考虑表面原子弛豫过程,并认为表面重构过程不会发生.计算得到的 $[001]$ 和 $[111]$ (InAs)₁/(GaSb)₁超晶格纳米线的径向平衡晶格常数 a 和 $\sqrt{2}a/2$ 随线径的变化关系,如图2所示.由图2可以看出,平衡晶格常

数随线径的减小而变小, 并且在所考察的线径范围内已经明显偏离于 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格在层平面方向上的平衡晶格常数计算值 (图 2 中水平虚线). 这种偏离表明该系统的表面晶格常数比内部晶格常数小, 说明表面受到张应力作用. 几何优化后, 四种线径的 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的线径分别为 5.25, 10.60, 17.09, 23.74 和 4.69, 9.79, 15.28, 20.92 Å.

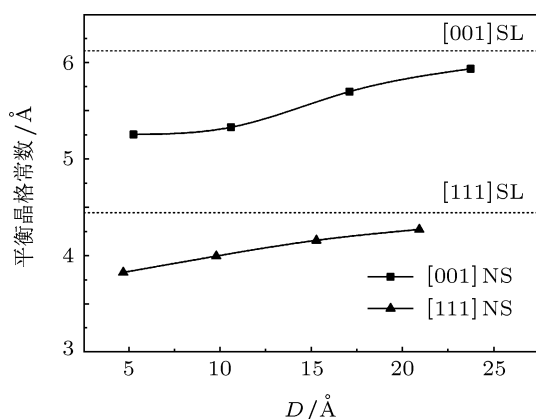


图 2 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线 (NS) 的径向平衡晶格常数随线径的函数变化关系, 水平虚线表示相应 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格 (SL, 三维材料) 在层平面方向上的平衡晶格常数

图 3 显示了 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的杨氏模量随线径的变化关系, 表明杨氏模量的计算值随线径减小而明显减小, 并且逐渐偏离于体材料 InAs 和 GaSb 杨氏模量平均值. 这种变化和偏离是纳米线系统的表面原子和内芯原子的物理和化学环境不同所致, 并且还依赖于体系受到的外力场, 因此计算得到的纳米线体系的有效杨氏模量是同时来自于表面和内芯的贡献. 为了确定和区分这两种不同的贡献, 必须用某种方法来区分表面区和内芯区的原子. 由于确定表面区的方法并不惟一, 所以将 InAs/GaSb 超晶格纳米线的轴向有效杨氏模量与 InAs/GaSb 超晶格在生长轴方向上的杨氏模量进行比较, 通过它们的差值来体现纳米材料表面对杨氏模量的影响. 一维纳米线结构与三维材料的杨氏模量差异依赖于表面与体积比, 而对于规则四角棱柱和规则六角棱柱纳米线系统, 表面与体积比和线径的关系分别为 $5.66/D$ 和 $4.62/D$. 因此, 纳米线结构的杨氏模量 Y_{NS} 可由以下函数拟合:

$$Y_{NS}(D) = Y + \frac{M}{D^n}, \quad (1)$$

其中 M 为缩放因子, 相当于 $D = 1 \text{ Å}$ 纳米线结

构的有效杨氏模量与三维材料杨氏模量 Y 的差值. M 和 n 是两个可以调节的参数. 如图 3 所示, [001] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的拟合参数 M 和 n 值为 -114 和 1.17 ; [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的拟合参数值则为 -125 和 1.03 . 需要注意的是, 数值拟合过程中所用的 Y_{NS} 和 D 的单位不同, M 值会有所不同, 这里采用的 Y_{NS} 和 D 单位分别为 GPa 和 Å. 据我们所知, 现在还没有可用来进行比较的实验数据. 图 3 表明, 对于 $D < 3a$ 和 $3\sqrt{3}a/2$ 的纳米线系统, 表面的影响非常明显, 且 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的杨氏模量值偏离体材料值更大一些. 两种方向的 InAs/GaSb 超晶格纳米线的杨氏模量随线径的变化非常相似. 本文考察的结果只是在小线径的有限范围内, 考虑大线径的外推数值时应该尽量慎重.

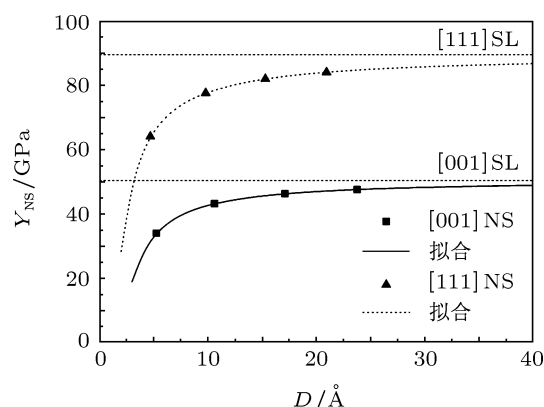


图 3 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线 (NS) 的杨氏模量随线径的函数变化关系, 水平虚线表示相对应的 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格 (SL, $D \rightarrow \infty$) 的杨氏模量

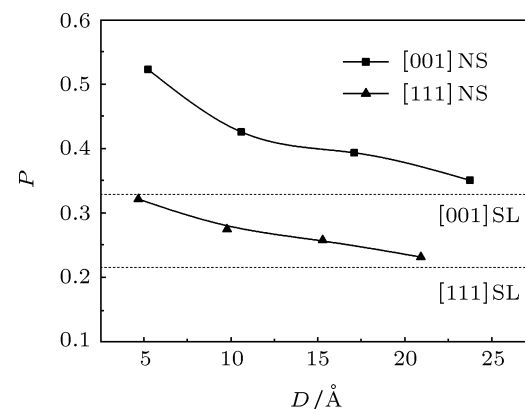


图 4 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线 (NS) 的泊松比随线径的函数变化关系, 水平虚线表示相对应的 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格 (SL, $D \rightarrow \infty$) 的泊松比

通过计算所获得的 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的泊松比随线径的函数变化关系如图 4 所示. 图 4 曲线表明, 两个方向超晶

格纳米线的泊松比都随线径的减小而增加, 并且变化趋势相似, 差别随线径减小而增大.

3.2 电子能带结构

对 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的电子能带结构进行第一原理计算, 探讨其与线径的依赖关系和随外部应力作用的变化.

3.2.1 与线径的依赖关系

纳米线结构的横向 (垂直于纳米线轴) 量子限制作用导致导带和价带能级之间的间隔 (带隙宽度) 加大. 对不同线径 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的能带结构进行计算, 结果如图 5 所示. 表 2 中列出了各种线径超晶格纳米线的带隙宽度 E_g 计算值. 根据量子力学的单粒子方阱模型^[29], 带隙宽度与 $1/D^2$ 成正比. 但是文献 [30] 指

出, 小线径半导体纳米线的带隙宽度随线径的变化偏离 $1/D^2$, 单粒子方阱模型失效. 假定超晶格纳米线带隙宽度和单一材料纳米线类似:

$$E_g^{\text{NS}}(D) = E_g^{\text{Sup}} + \frac{M}{D^n}, \quad (2)$$

其中 E_g^{Sup} 为相应超晶格 (横向尺寸无穷大) 的带隙宽度计算值, M 为缩放因子. 计算结果和对方程 (2) 的拟合函数如图 6 所示. 拟合结果表明带隙宽度随线径减小而增加的速度小于 $1/D^2$, [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的拟合参数 M, n 分别为 11.4, 0.79 和 9.5, 0.87 (E_g 和 D 的单位分别为 eV 和 Å). 由于随着侧面/横截面比例的增加 (线径减小) 纳米线结构将更加偏离规则棱柱形状, 所以对于本文研究的小线径系统, 在计算能带结构之前进行几何优化 (使原子弛豫, 获得平衡结构) 时不仅对超胞尺寸还对原子相对位置坐标进行优化.

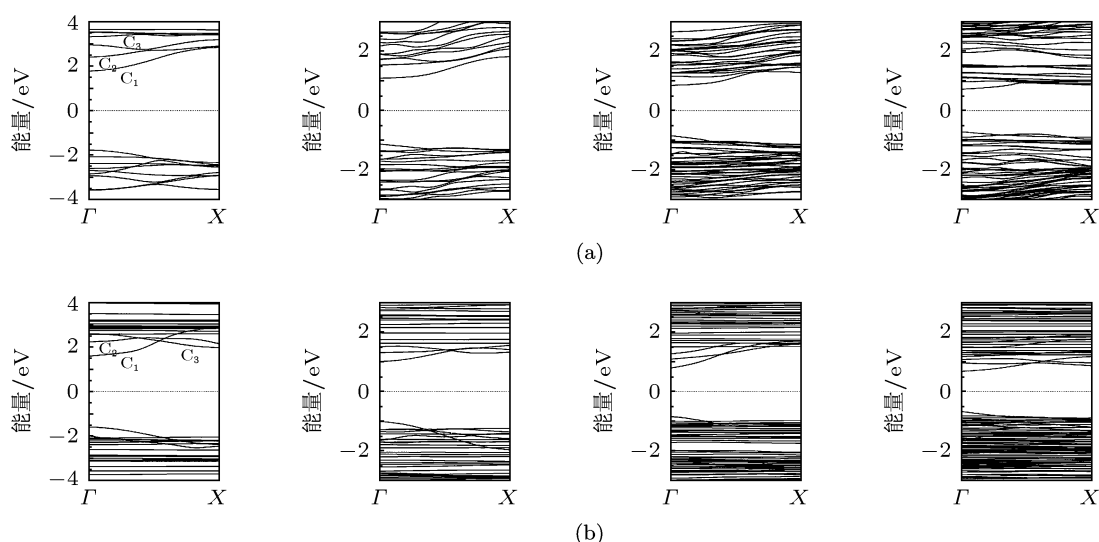


图 5 超晶格纳米线的能带结构计算结果, 从左到右表示的线径分别为 $1, 2, 3, 4 \times (a \text{ 和 } \sqrt{3}a/2)$, 水平虚线表示费米能级为能量参考点 (a) [001] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$; (b) [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$

InAs/GaSb 超晶格纳米线的载流子有效质量 (线轴方向) 随线径的变化也体现其能带结构对线径的依赖性, 图 5 清晰地表明导带底部的曲率随线径的减小逐渐变小, Γ 点的带边电子和轻空穴有效质量的计算结果列于表 2 中. 尽管 DFT/GGA 方法不能准确计算能带带隙, 但是却能准确预测能带的色散特征 (能量随 k 的变化), 因此有效质量的计算值比较准确. 计算结果表明, 电子和空穴的有效质量随线径的增大而减小, 即线径的增加使载流子的迁移率增加, 可以有效提高该材料体系在光电子应用中的输运特性. 该变化规律和普通的单一材料半导体纳米线类似, 即便是在线径

较大时, 计算的电子有效质量约为相应体材料系统的三倍多. 载流子有效质量随线径的变化是因为量子限制作用对电子能态的作用随着 k (线轴方向) 值的不同而变化. 例如, Γ 点的导带带底随线径变化产生的偏移量比 [001] 或 [111] 方向上大多数 k 点的导带底能级偏移量小. 值得注意的是, 在有些 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线中, 空穴有效质量比电子有效质量还小.

由于对称性对于正确理解电子和光学性质非常重要, 因此本文对所研究的纳米线系统的对称性进行分析. 规则横截面 (这里为正方形和正六边形) 的 InAs/GaSb 超晶格纳米线和普通

的 InAs/GaSb 超晶格具有相同的对称性, 即 [001] 和 [111] InAs/GaSb 超晶格纳米线在生长轴 (线轴) 方向上分别为 C_{2v} 和 C_{3v} 点群对称. 因此, [111] InAs/GaSb 超晶格纳米线的能带结构中会发生交叉 (crossing), 而 [001] InAs/GaSb 超晶格纳米线的能带结构中只会发生反交叉 (anticrossing). 如图 5(b) 所示, 在 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的能带中, 在价带顶 (VBM) 附近有对称性不同的两个价带 (其中一个二重简并的) 发生交叉, 交叉处的 k 点位置随着线径的减小从 Γ 点向布里渊区边界 (L 点) 移动, 且二重简并的价带在布里渊区边界达到最大值; 在导带底 (CBM) 附近, 两个大色散导带 C_1 和 C_2 都与一个二重简并的小色散导带 C_3 发生交叉. 如图 5(a) 所示, [001] InAs/GaSb 超晶格纳米线的导带 C_1 , C_2 和 C_3 之间只形成反交叉并且在反交叉处的能级分裂较小. 这些在布里渊区边界附近的能带交叉和反交叉导致了能带特征随线径发生变化. 对于线径最大的纳米线结构, $X([001])$ 或 $L([111])$ 点的 C_3 导带底能级是非简并的, 比 C_2 能级高. 当线径为 $3a$ 或 $3\sqrt{3}a/2$ 时, 导带 C_2 和 C_3 在布里渊区边界发生近似的简并; 而当线径继续减小到 $2a$ 或 $2\sqrt{3}a/2$ 时, C_2 和 C_3 在布里渊区中间发生简并而形成反交叉 ([001]) 或交叉 ([111]); 直

到线径减小到 a 或 $\sqrt{3}a/2$ 时, C_2 和 C_3 的简并点和交叉 (或反交叉) 点更靠近 Γ 点, 并且 $X([001])$ 或 $L([111])$ 点的 C_2 和 C_3 发生简并. 对于所有的超晶格纳米线结构, Γ 点的 C_1 能级是整个导带的最低能级 (CBM). 比较图 5(a) 和 (b) 的结果发现, 从整个能带来看, [001] 超晶格纳米线能带的能量色散明显比 [111] 超晶格纳米线能带的能量色散大. 对于 [111] 超晶格纳米线, 远离带边的顶部导带和底部价带几乎不存在色散. 这里, 假定费米能级在带隙的中间位置.

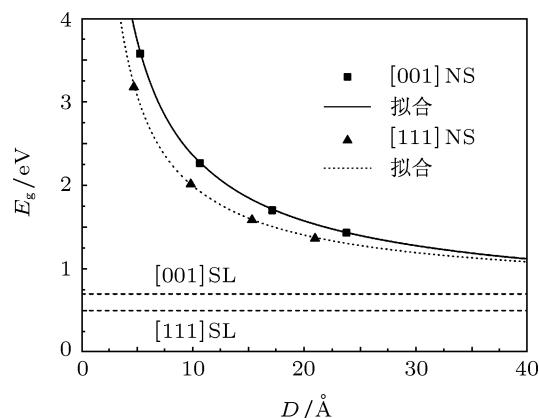


图 6 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线 (NS) 的能带带隙 E_g 随线径的函数变化关系, 水平虚线表示相对应的 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格 (SL, $D \rightarrow \infty$) 的能带带隙

表 2 不同线径的 [001] 和 [111] $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的带隙 E_g , Γ 点 (带边) 电子 (m_e^*/m_0) 和轻空穴 (m_{lh}^*/m_0) 有效质量的计算值, m_0 为自由电子质量

$D/\text{\AA}$	[001]			$D/\text{\AA}$	[111]		
	E_g/eV	m_e^*/m_0	m_{lh}^*/m_0		E_g/eV	m_e^*/m_0	m_{lh}^*/m_0
5.25	3.578	0.655	0.560	4.69	3.177	0.251	0.188
10.60	2.266	0.436	0.374	9.79	2.014	0.158	0.097
17.09	1.702	0.235	0.237	15.28	2.585	0.077	0.074
23.74	1.432	0.169	0.180	20.92	1.364	0.054	0.047
∞	0.700	0.035	0.047	∞	0.502	0.025	0.034

3.2.2 随应力的变化

纳米线系统的能带结构还受到其他因素的影响, 如声子态导致的晶格变形对电子输运特性起着关键的作用. Bardeen 等 [31] 首次报道了长波声子会对电子带边能级和输运特性产生影响, 这种影响可以通过材料系统的均匀变形体现出来. 晶格变形对电子态的作用可以用称作变形势的有效势能来描述. 该变形势依赖于材料系统的空间群、晶格波矢和电子态对称性 [32].

根据能带变形势的定义, 在 Γ 点处 CBM

和 VBM 的体变形势表示为

$$a^i = \partial E_i / \partial \ln(V), \quad (3)$$

其中 E_i 是电子态 i 的能量本征值, V 为材料系统的体积. 由变形势可以定义带隙变形能 a^g :

$$a^g = a^{\text{CBM}} - a^{\text{VBM}}. \quad (4)$$

对于纳米线系统, 平移对称性只在一个方向 (线轴方向) 上保持不变, 所以在纳米线系统中电子能级 i 的变形势表示为 $\partial E_i / \partial \epsilon$, ϵ 为轴向应变. Leu 等 [33] 用第一原理方法计算了 [110] 和 [111] Si 纳米线的

变形势. 本文对 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的 CBM, VBM 和带隙的变形势进行了第一原理计算, 结果列于表 3 中. 在计算中, 以几何优化后的 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线平衡结构为基准, 改变轴向晶格常数 1% 并同时优化径向尺寸, 通过计算 Γ 点的 CBM 和 VBM 能量本征值的变化来获得变形势, 计算以真空静止电子能级作为参考能级 (能量零点). 计算结果表明, CBM 和 VBM 的变形势都随线径的减小而减小, 这说明线径越小, 带边受外部应力的作用就越小. 线径较大时, VBM 变形势随线径的变化比 CBM 变形势更加明显, 而

线径较小时, 情况则相反. 因此, 在所探讨的线径范围内, 带隙变形势的正负随着线径的减小发生改变. 带隙变形势的正负变化出现在线径为 $3a$ ([001]) 和 $3\sqrt{3}a/2$ ([111]) 的超晶格纳米线中, 这些超晶格纳米线的线径接近于一个线径临界值, 在此临界线径的两边, 带隙随应力变化的趋势相反. 此外, 线径较大时, 带隙变形势在张应力 (压应力) 作用下变大 (变小), 而线径较小时, 情况则相反, 其中有些线径的超晶格纳米线的带隙受外部应力的作用并不明显.

表 3 不同线径 [001] 和 [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线的 CBM, VBM 和带隙对于轴向应变的变形势 a^{VBM} , a^{CBM} 和 a^g 计算结果

$D/\text{\AA}$	[001]			$D/\text{\AA}$	[111]		
	a^{VBM}/eV	a^{CBM}/eV	a^g/eV		a^{VBM}/eV	a^{CBM}/eV	a^g/eV
5.25	-4.85	-7.91	-3.06	4.69	-4.09	-6.66	-2.58
10.60	-8.09	-9.71	-1.63	9.79	-6.69	-7.96	-1.27
17.09	-9.96	-9.76	0.20	15.28	-8.23	-8.17	0.07
23.74	-10.81	-9.46	1.35	20.92	-9.02	-8.03	0.99

纳米线结构在线轴方向上的应变还会导致纳米线系统的径向变形, 径向变形由泊松比来进行计算. 然而, 由于在垂直于线轴方向上不存在周期性和平移不变性, 径向变形对电子能级的作用直接体现为径向的量子限制作用, 而不能将其关联于某种变形势. 轴向应变对电子能级的总作用由以下公式描述:

$$L_0 \left(\frac{dE_i}{dL} \right)_{L=L_0} = L_0 \left(\frac{\partial E_i}{\partial L} \right)_{L=L_0} + L_0 \left(\frac{\partial E_i}{\partial D} \frac{\partial D}{\partial L} \right)_{L=L_0} = \frac{\partial E_i}{\partial \varepsilon} - PD \frac{\partial E_i}{\partial D}, \quad (5)$$

其中, L 表示纳米线长度 (随应变状态变化), L_0 表示弛豫状态下的纳米线长度, 等式右边第一项表

示轴向变形势的作用, 第二项表示纳米线系统的径向尺寸变化导致的电子能级 E_i 的偏移量 (量子限制作用), 且直接与泊松比 P 成正比. 为了分别估算 (5) 式右边两项的作用, 考虑两种结构: 1) 在受到轴向外力情况下发生轴向应变 3%, 但是径向尺寸 (线径) 保持与未发生轴向应变时的尺寸相同; 2) 线径等于发生轴向应变 3% 时由泊松比得到的线径, 但是保持轴向尺度与未发生轴向应变时的尺度一样. 对 $D = a$ [001] 和 $\sqrt{3}a/2$ [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线进行计算, 由轴向和径向变形导致的带边本征能级偏移量 ΔE^{CBM} 和 ΔE^{VBM} 列于表 4 中. 结果表明 Γ 点的带边能级 (特别是导带带边) 偏移量主要来源于轴向变形势, 轴向变形要比相应径向量子限制变化造成的能级偏移量大十几倍到几十倍.

表 4 $D = 5.25 \text{\AA}$ [001] 和 $D = 4.69 \text{\AA}$ [111] (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格纳米线发生轴向应变 3% 情况下, 由轴向和径向变形导致的带边本征能量偏移量 ΔE^{CBM} 和 ΔE^{VBM}

轴向应变 3%	轴向变形		径向变形	
	$\Delta E^{\text{CBM}}/\text{eV}$	$\Delta E^{\text{VBM}}/\text{eV}$	$\Delta E^{\text{CBM}}/\text{eV}$	$\Delta E^{\text{VBM}}/\text{eV}$
[001] $D = 5.25 \text{\AA}$	-0.247	-0.133	0.010	-0.012
[111] $D = 4.69 \text{\AA}$	-0.206	-0.114	0.006	-0.008

本文对轴向应变为 -3% — $+3\%$ 的不同线径 $[001]$ 和 $[111]$ $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的能带结构进行了计算. 计算结果表明, 应变条件下的能带结构特征与非应变情况下类似 (如图 5 所示), 只有线径最小的超晶格纳米线的带边能带色散出现较明显的变化, 各个能带的电子能级随应变的不同逐渐发生移动. 因此, 本文并没有具体给出应变下能带的能量色散关系 (能带结构).

表 3 和图 5 表明, CBM 能级在线径很小时随轴向应变的变化较小, 在线径较大时变化较明显, 并且变化幅度几乎不再随线径的增加而改变; VBM 能级受轴向应变的影响则随着线径的增大而不断增强. 轴向应变对不同电子能级的作用不同, 主要依赖于电子能态的空间分解, 尽管在垂直纳米线轴方向上电荷密度较高的电子能态也受到相应径向变形的作用, 轴向分量越大的电子能态受轴向应变的影响越大. 因为 VBM 能态具有较大的 p 轨道轴向分量, 而 CBM 能态主要来源于 s 电子态, 所以 VBM 电子能态受到轴向应变的影响更大, 这也可以通过大线径系统的较小 a^{CBM} 和较大 a^{VBM} 体现出来. 实际上, 对于线径较小的超晶格纳米线, 情况也是如此, 但是随着线径的减小, 泊松比和表面/体积比的增大使得径向变形对径向分量较大电子态的作用更加突出. 由于 CBM 能态主要是 s 电子态, 所以线径越小径向变形越大, 导致 $a^{\text{CBM}} > a^{\text{VBM}}$.

载流子有效质量也会受到应变的影响, 有效质量随应变变化是因为应变对能带中各点电子能级的作用随 \mathbf{k} 发生变化. 根据本文的计算结果, C_1 能带的 L 点能级随轴向应变的变化比 Γ 点能级明显, 说明 C_1 能带在 L 点的电子态轴分量大于在 Γ 点的电子态轴向分量, 从而导致了 C_1 能带色散和有效质量随轴向应变的改变而发生变化. 这种依赖于 \mathbf{k} 值的能带能量本征值随轴向应变的变化甚至会导致直接带隙向间接带隙转变, 从而产生极高的电子有效质量. 线径越小, 有效质量越大 (如表 2 所示), 这种由于轴向应变导致的带隙类型转变就越容易发生. 根据本文的计算, 这种不同带隙之间的转变发生在 -4% 轴向应变下的 $D = a [001]$ 和 $D = \sqrt{3}a/2 [111]$ $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线中, 能带结构计算结果如图 7 所示.

4 结论

通过第一原理计算研究了 $[001]$ 和 $[111]$ $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线的结构、力学和电子性质, 以及它们随线径和轴向应变的变化. 确定了径向平衡晶格常数、轴向杨氏模量和泊松比随线径的变化关系, 并发现它们明显不同于相应超晶格三维材料 ($D \rightarrow \infty$) 的计算值. 平衡晶格常数和杨氏模量随线径的减小而减小, 而泊松比却随着线

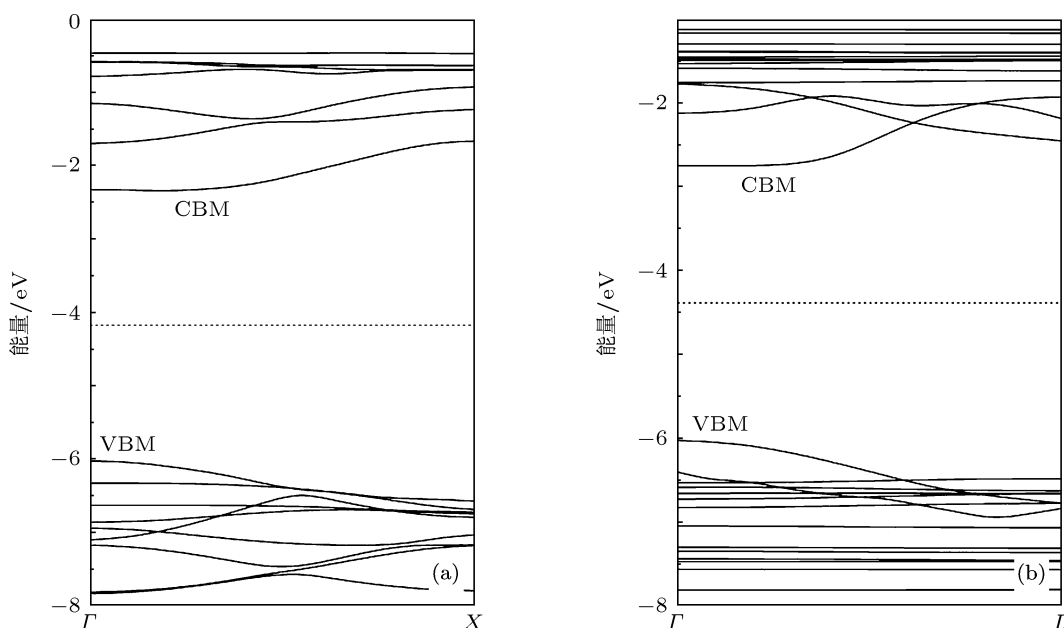


图 7 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格纳米线在 -4% 轴向应变下的能带结构, 以真空静止电子能级作为能量零点, 水平虚线表示费米能级 (a) $D = 5.25 \text{ \AA} [001]$; (b) $D = 4.69 \text{ \AA} [111]$

径的减小而增大. 能带带隙随线径的变化偏离于 $1/D^2$ (量子力学单粒子方阱模型), 并且线径越小偏离量越大. 带边能带的能量本征值随线径的变化依赖于 k 值, 导致载流子有效质量随线径的减小而增大. 计算有效质量时, 并没有考虑表面散射

机理, 计算值完全得自于能带结构. 计算了带隙变形势, 发现其随线径单调变化, 随着线径的减小从正值变化到负值. 在轴向压应变下的较小线径系统中, 随着应变的改变会发生直接带隙向间接带隙的转变, 并且将产生极高的带边电子有效质量.

- [1] Dick K A 2008 *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **54** 138
- [2] Gudixsen M S, Wang J, Lieber C M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 4062
- [3] Björk M T, Ohlsson B J, Sass T, Persson A I, Thelander C, Magnusson M H, Deppert K, Wallenberg L R, Samuelson L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1058
- [4] Berkdemir C, Gülseren O 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115334
- [5] Weber C, Fuhrer A, Fasth C, Lindwall G, Samuelson L, Wacker A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 036801
- [6] Murphy P G, Moore J E 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155313
- [7] Ohlckers P, Pipinys P 2008 *Physica E* **40** 2859
- [8] Björk M T, Ohlsson B J, Thelander C, Persson A I, Deppert K, Wallenberg L R, Samuelson L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4458
- [9] Qu F, Shi A, Yang M, Jiang J, Shen G, Yu R 2007 *Anal. Chim. Acta* **605** 28
- [10] Cui Y, Wei Q Q, Park H K, Lieber C M 2001 *Science* **293** 1289
- [11] Duan X, Huang Y, Agarwal R, Lieber C M 2003 *Nature* **421** 241
- [12] Dayeh S A, Soci C, Bao X Y, Wang D 2009 *Nano Today* **4** 347
- [13] Brown G J, Szmulowicz F, Haugan H, Mahalingam K, Houston S 2005 *Microelectron. J.* **36** 256
- [14] Piotrowski J, Rogalski A 2004 *Infrared Phys. Technol.* **46** 115
- [15] Shaw M J, Corbin E A, Kitchin M R, Jaros M 2001 *Microelectron. J.* **32** 593
- [16] Pistol M E, Pryor C E 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035316
- [17] Persson M P, Xu H Q 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125346
- [18] dos Santos C L, Piquini P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075408
- [19] Singh S, Srivastava P, Mishra A 2009 *Physica E* **42** 46
- [20] Thelander C, Björk M T, Larsson M W, Hansen A E, Wallenberg L R, Samuelson L 2004 *Solid State Commun.* **131** 573
- [21] Duan X, Lieber C M 2000 *Adv. Mater.* **12** 298
- [22] Clarke L J, Štich I, Payne M C 1992 *Comp. Phys. Comm.* **72** 14
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [24] Hodak M, Wang S, Lu W C, Bernholc J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085108
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Levine Z H, Allan D C 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1719
- [27] Wang L W, Zunger A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 9579
- [28] Adachi S (Translated by Ji Z G) 2009 *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [Adachi S (季振国译) 2009 IV 族, III—V 族和 II—VI 族半导体材料的特性 (北京: 科学出版社)]
- [29] Gasiorowicz S 2003 *Quantum Physics* (Hoboken: John Wiley and Sons) p66
- [30] Wang F, Yu H, Jeong S, Pietryga J M, Hollingsworth J A, Gibbons P C, Buhro W E 2008 *ACS Nano* **2** 1903
- [31] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [32] Yu P Y, Cardona M 2005 *Fundamentals of Semiconductors* (New York: Springer) p25
- [33] Leu P W, Svizhenko A, Cho K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235305

First-principles study of $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice nanowires*

Sun Wei-Feng^{1)†} Zheng Xiao-Xia²⁾

1) (*Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

2) (*Department of Computer Science and Technology, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China*)

(Received 13 September 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

Abstract

As the active areas and the connection part, semiconductor nanowires have ideal shapes which are beneficial to restricting the electron motion and atomic periodicity to one one-dimensional structure. The effective selection of material components in nanowires can enhance the advantages of low-dimensional structures by analyzing the features of bulk materials. Furthermore, the nanowire properties can also be tailored by controlling the internal or intrinsic characteristics such as diameters, crystallographic growth direction, structural phase, surface crystallographic plane or saturation degree, and by applying external influences such as electric, magnetic, thermal and force fields. The bulk InAs and GaSb have approximate lattice constants, thereby resulting in small lattice mismatch for InAs/GaSb heterostructures that can finally be grown into excellent infrared optoelectronic materials. Moreover, the bulk InAs has the lowest electron effective mass in binary III-V compound semiconductors, leading to high transport features for electrons distributing most in InAs layers of InAs/GaSb superlattices. In the present work, the zinc-blend $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice nanowires (subscript denotes the number of molecular or double-atomic layers) with [001] and [111] crystallographic wire-axes have been studied by first-principles calculations for their structural, electronic and mechanical properties together with the rule of different nanowire diameters (from ~ 0.5 to ~ 2.0 nm). We also analyze the stress effects from external forces and examine the electronic band-edge changes with strain in wire-axis direction to determine the deformation potentials.

Keywords: first-principles, InAs/GaSb superlattice, semiconductor nanowire, band structure

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 71.70.Fk

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50502014, 50972032) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z407).

† E-mail: kingstel@163.com