

(InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格原子链的第一原理研究*

孙伟峰[†]

(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)

(2011年9月7日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

利用第一原理平面波赝势法, 对 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格原子链的原子结构、力学特性、电子能带结构、声子结构和光学特性进行研究, 并结合密度泛函理论数值原子轨道赝势法和非平衡格林函数法计算量子输运特性. 与二维层结构的 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格相比, (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格原子链的能带结构有明显不同, 在某些情况下表现为金属能带特性. 对理想条件下 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格原子链的力学强度计算表明, 该结构可承受的应变高达 $\epsilon = 0.19$. 通过对声子结构的完整布里渊区分析, 研究了 (InAs)₁/(GaSb)₁ 超晶格原子链的结构稳定性. 对两端接触电极为 Al 纳米线的 InAs/GaSb 超晶格原子链的电子输运特性计算表明, 电导随链长和应变的改变而发生非单调变化. 光吸收谱的计算结果表现出在红外波段具有陡峭吸收边, 截止波长随超晶格原子链的结构而变化. 预计 InAs/GaSb 超晶格原子链可应用于红外光电子纳米器件, 通过改变超晶格原子链的结构来调节光电响应波段.

关键词: 第一原理, InAs/GaSb 超晶格, 原子链, 量子输运

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 73.63.Nm

1 引言

当今的纳米技术可以制造和控制由单原子链构成的超细纳米线^[1]. 由一串原子组成的一维(1D)金属纳米线^[2]和单壁或多壁螺旋管^[3]以其独特的结构和电子特性, 如极大的杨氏模量^[4]、随横截面逐步变化的电导等而受到特别关注^[5]. 另外, 在将二维(2D)和三维(3D)材料构建成与光波波长尺度相当或更小的纳米结构时, 其光学性质会发生显著改变. 尽管金属纳米线、碳纳米管和单原子链已经得到广泛研究, 但是关于 IV 族元素、III-V 和 II-VI 族化合物的低维结构研究最近才有报道^[6,7]. 这些材料无论是体材料、(准) 2D 层结构还是有限横截面的 1D 线结构都在光电子领域有很重要的应用. 在所生长的 1D 系统中最具代表性的就是原子链结构. 例如, 在固体表面人工合成具有末端隧道效应的有限金属原子链^[8]、利用自组装生长技术在半导体表面生长高密度分布的无限长原子链^[9]. 原子

链的应用包括纳米器件的优质互联、分子尺度集成电子、改进扫描显微镜探针和提高磁性材料数据存储密度等.

因为原子链材料的特性与大尺度材料具有明显区别, 所以为了在原子尺度控制和调节材料特性就必须理解原子链的结构和力学特性. 研究人员已经用扫描隧道显微镜及相关技术^[10]和分子动力学(MD)模拟^[11]对金属原子链进行了研究. 根据对锯齿形(ZZ)原子单链结构的第一原理计算, 理论上发现许多金属原子链的相邻化学键夹角较小, 约为 60° (锐角). 在键角大于 120° (钝角) 的锯齿形结构中, 只有某些金属原子链比较稳定^[12]. 为了获得可靠的理论模型, 考察完整的声子带结构非常重要, 已经有一些实验和理论研究报道了 Al 原子链的几何形状、能带结构、佩尔斯(Peierls)不稳定性 and 超导性^[13].

在半导体或金属原子组成的 1D 原子链中, 由于电子通过一个几乎完全开放的量子电导通道来完成输运过程^[14], 电导接近单位量子电

* 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

导 $G_0 = 2e^2/h$ (e 为基本电子电量, h 是普朗克恒量). 1D 系统的另一突出特点是自旋 - 电荷去耦合作用能够产生 Luttinger 液体^[15]. 1D 系统在实验上难以实现是因为它们较脆弱, 很容易受到声子作用并最后被破坏掉而形成多维结构^[16]. 在一些碳纳米管^[17]、半导体沟道^[18]、直线原子链^[19]中发现了自旋 - 电荷分离现象. 电荷密度波 (CDW) 的出现使问题变得更加复杂, 它能明显改变电子态^[20]. 另外, 在理想 1D 系统中, 波函数与周围导电通路的叠加与三维晶体和二维层结构有明显区别.

因此, 如果把原子链结构应用于光电子器件, 将会获得与多维材料器件极为不同的新性能. 近年来很多理论和实验报道都提出二类 InAs/(In)GaSb 超晶格是非常有前景的红外探测材料, 应用于长波红外 (LWIR) 和甚长波红外 (VLWIR) 大气窗口的光子探测^[21-23], 与 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (MCT) 和量子阱红外探测材料相比具有很强的竞争力. InAs/GaSb 超晶格原子链作为 InAs/GaSb 超晶格 1D 结构的最小极限形式很有可能表现出更好的新特性. 而迄今为止, 还没有对于亚 nm 直径 InAs/GaSb 超晶格原子链人工合成或理论研究的报道. 因此, 本文通

过第一原理计算, 除了对 $(InAs)_1/(GaSb)_1$ 超晶格原子链的原子结构、能带结构, 还对其力学、声子和光学特性进行了系统的研究, 给出计算结果并加以分析. 采用的原子链结构是理论上比较稳定的三种几何结构, 分别是直线原子链 (LC)、钝角锯齿形 (OZ) 和锐角锯齿形 (AZ) 结构^[24]. 图 1 给出了这三种结构 $(InAs)_1/(GaSb)_1$ 超晶格原子链 (下标表示单胞中双原子 InAs 和 GaSb 的数量) 的原子排列示意图. InAs/GaSb 超晶格原子链的化学键性质与相应 InAs/GaSb 超晶格相比有很大区别, 使其具有诸多独特的物理性质. Mozos 等^[25] 利用胶状体电极模型, 通过求解系统的散射矩阵计算了 Si 原子链的电导, Okano 等^[2] 用类似的方法对 Si 和 Al 原子链进行了本征隧道分析. 本文利用密度泛函理论 (DFT) 和非平衡格林函数 (NEGF) 方法计算并探讨了 $(InAs)_1/(GaSb)_1$ 超晶格原子链的量子输运特性随链长度、电极触点位置和轴向应变的函数变化关系. 束缚于原子链上的附加原子 (如电极 Al) 将会改变 InAs/GaSb 超晶格原子链的原子排列结构和电导特性, 并依赖于束缚原子 (In, As, Ga, Sb) 和被束缚原子 (如 Al) 的种类.

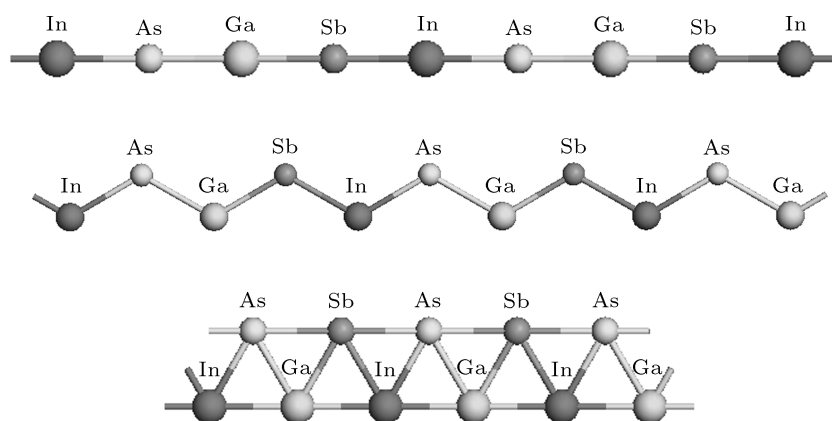


图 1 三种 $(InAs)_1/(GaSb)_1$ 超晶格原子链稳定结构的原子排列示意图, 从上到下分别为 LC, OZ 和 AZ 结构

2 计算方法与理论描述

利用基于 DFT 的第一原理赝势平面波法^[26], 使用专业的材料计算软件 Materials Studio 4.4 中的 Castep 模块^[27] 进行原子结构和力学特性、能带结构、光吸收谱的计算. 交换相关密度泛函采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Wu-Cohen (WC) 泛函^[28]. 基于 DFT 方法的局域密度近似 (LDA) 和 GGA 能够精确计算半导体材料的基态特性, 但

是不能准确估算激发态特性, 尤其会低估禁带宽度. Kohn-Sham 方程的本征值只是对实际电子能量的近似. DFT 估算多电子激发态和激子效应的局限性可以用 GW 方法的多体校正来改进^[29]. GW 近似多体理论的准粒子第一原理计算可以用来研究多电子系统中的激子、光学性质和热电子寿命^[30]. 在电子相互作用较强的多体系统中, 能带结构和激子效应还可以用第一原理多体格林函数和动力学平均场理论来计算^[31]. 本文用含时 DFT 的线

性响应方法计算激发态能级^[32]. 在计算中并未使用复杂的理论方法, 而是用半经验的“scissor”校正方法^[33]来改进 GGA 的禁带宽度计算值, 并且认为原子链系统的 GGA 禁带宽度误差大小和相应的体材料相近. 能带计算中的“scissor”校正值设为 0.5 eV (对 InAs 和 GaSb 体材料的 GGA 计算值与实验值进行比较而获得), 计算还考虑了自旋-轨道 (SO) 耦合作用. DFT 方法是一种基态方法, 一般来说 DFT 计算会低估整个导带 (激发态) 的能量位置, 因此不论对于半导体还是金属, “scissor”方法是对 DFT 计算的导带能级进行整体校正.

在初始结构建模和计算中采用原子链基本单元——超胞来表征体系的结构. 原子链的原子沿着 z 方向 (轴向) 周期性排列. 采用模守恒赝势^[34]描述电子-离子相互作用. 电子本征态波函数用平面波进行展开, 且平面波的截止动能设为 800 eV. 自洽场迭代容忍度设为每原子 10×10^{-6} eV (记为 1.0×10^{-6} eV/atom). 1D 布里渊区积分的 k 点取样在 $1 \times 1 \times 10$ 的 Monkhorst-Pack 格点上进行^[35], 以获得小于 1.0×10^{-5} eV/atom 的总能量收敛性. 通过基于共轭梯度法^[36]的总能量最小化对晶格常数和原子位置进行优化, 使体系的应力和作用在原子上的力分别小于 0.05 GPa 和 0.03 eV/Å, 从而获得平衡结构. 通过计算各种偏离于平衡结构的总能量变化来进行力学稳定性分析. 用密度泛函微扰理论^[37]和线性响应方法来计算声子性质. 利用赝势对 SO 作用进行处理^[38], 赝势产生的能级因 SO 与内层电子的相互作用而发生分裂. 不稳定声子模的模量为负, 频率为虚数.

本文利用基于 DFT 的数值原子轨道基组展开和 NEGF^[39]方法, 使用最近发展起来的从头计算输运软件 Atomistix ToolKit (ATK), 对量子冲击 (ballistic) 电导进行计算和分析. 电极-器件-电极的平衡电导在迭代求解非平衡高斯函数以后可由以下方程计算:

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}(\Theta_l G^r \Theta_r G^a), \quad (1)$$

其中 G^r 和 G^a 分别表示延迟和超前格林函数, Θ_l 和 Θ_r 分别为系统与左电极和右电极的耦合函数. 用 DFT 自洽描述交换-相关作用和系统与电极的原子结构. 与一般的 DFT 方法不同, 本文结合 DFT 和 NEGF 方法来描述加入电极以后的无限开放体系特性. NEGF 方法通过自能来体现无限电极的

作用. 散射作用区域的非平衡电子分布由格林函数来描述. 在使用 ATK 计算体系的输运特性时, 采用 GGA-RPBE 交换相关泛函; 电子波函数由双 zeta 极化 (DZP) 数值原子轨道基组展开 (该基组与平面波基组的收敛性相近); 能量偏移和网格截止分别设为 1.0×10^{-6} 和 300 Ry (1 Ry = 13.6 eV); 自洽场迭代容忍度和在布里渊区积分的 k 点取样与用 Castep 程序对中心散射区超晶格原子链的计算相同; 通过描述费米分布的电子本征态占据数将两个电极的电子温度都设定为 300 K. 根据 Virtual NanoLab 指南对其核心引擎 ATK 计算的详细说明^[40], 以上方法及参数设置能够获得比较精确的计算结果. 在测试计算中, 由 Castep 和 ATK 程序 (电子波函数展开的基组不同, 其他方法相同, 都采用模守恒赝势和 GGA-RPBE 交换相关泛函) 计算得到的 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的平衡晶格常数分别为 10.813 和 10.920 Å, 相差不到 1%. 因此, 将由平面波方法 (Castep 程序) 几何优化后的平衡结构直接提供给 ATK 进行电子输运特性计算.

本文代表性地研究了有限长度 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电子输运特性. 采用的电极为 Al 纳米线, 横截面很小并且轴线为 [001] 晶体学方向. 半无限 Al 纳米线电极的单胞中有 9 个 Al 原子, 包含分别由 4 和 5 个 Al 原子组成的单原子层. 考虑两种接触几何结构, 即电极的接触端分别为 4 或 5 个 Al 原子的单原子层. 前一种情况下, 原子链末端被放置在电极终端层的“空位”位置上; 而后一种情况下, 原子链末端被放置在电极终端层的“顶点”位置上, 如图 2 所示. 根据体系的对称性, 将左端和右端电极的两层或三层 Al 原子并入到该双电极体系的中心区域 (散射区) 中, 从而给出电极区和中心区界面的边界条件. 超晶格原子链末端原子与电极末端 Al 原子层之间的接触距离由它们的共价半径确定. 在弛豫和应变条件下, 分别对中心区超晶格原子链的电导进行计算.

3 结果与讨论

3.1 原子结构和力学特性

本文考虑三种稳定的周期性 1D 原子排列结构即 LC, OZ 和 AZ 形的 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链. 通过分析系统总能量随晶格常数和原子相对位置的变化即总能量最小化的几何优化来获得系

统的平衡结构, 并由平衡结构的总能量来判断各种超晶格系统的稳定性. 图 3 显示了 LC, OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链平衡结构 (几何优化后) 的超胞原子排列示意图, 图中标出了超胞中

各个键长、键角和扭转角. 三种类型超晶格原子链都表现出亚稳定状态, 总能量在平衡结构时出现极小值.

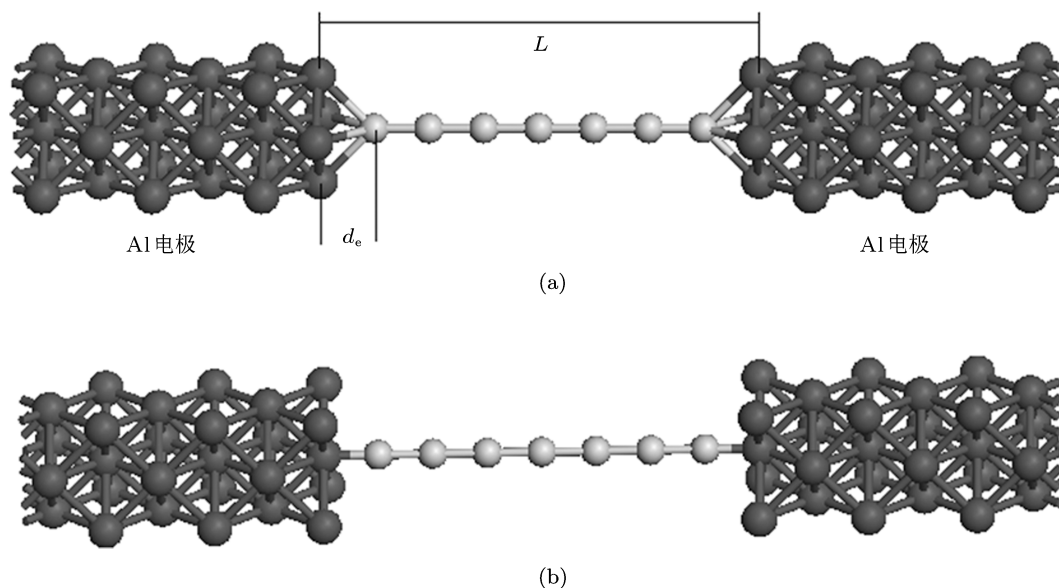


图 2 连接在 [001]Al 纳米线电极之间的 N 个周期 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的两种接触几何结构, 超晶格原子链末端原子与连接电极表面的 (垂直) 距离用 d_e 表示 (a) 空位点接触; (b) 顶点接触

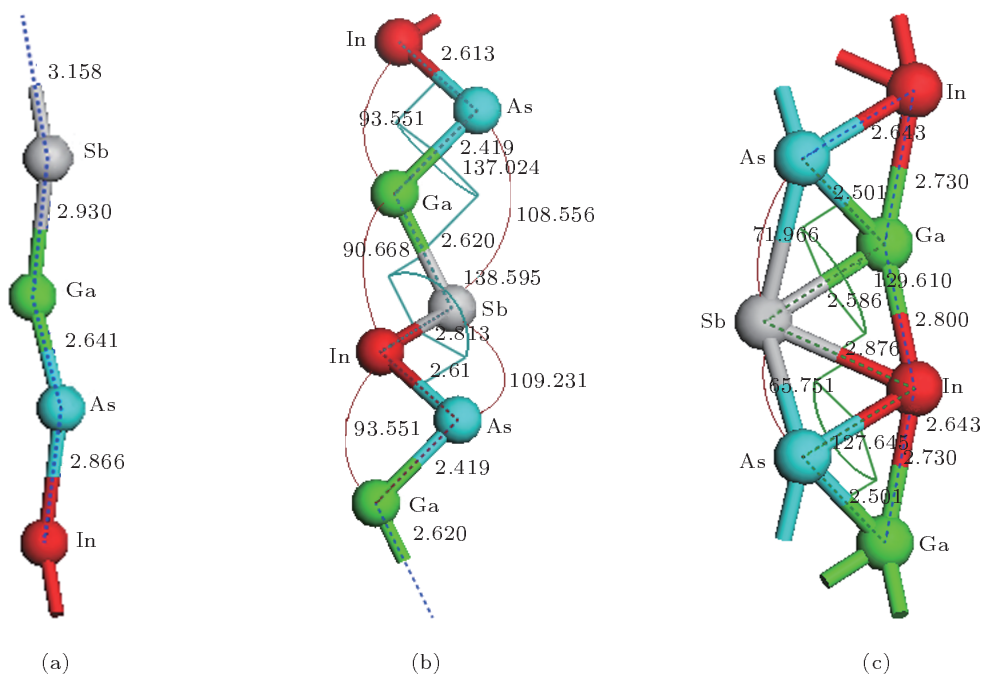


图 3 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链几何优化结构的原子排列示意图, 标出了键长 (蓝色)、键角 (暗红色) 和扭转角 (绿色) (a) LC 形; (b) OZ 形; (c) AZ 形

几何优化以后的 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链, 作为一种亚稳态的平衡结构, 其原子并

非严格在一条直线上排列 (优化起始结构为完整直线排列), 相邻化学键之间存在一定的键角 (略

小于 180°), 进一步证实了在自立 (free-standing) 原子链系统中, 交替原子的横向变形会导致原子链从 LC 到 OZ 甚至到 AZ 形结构的转变. 单从平衡结构的总能量计算值来看, OZ 形结构最稳定 (负值), AZ 形结构最不稳定 (较高正值), 如表 1 所示.

表 1 LC, OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链平衡结构的结构参数和总能量计算值, 最后两行为相关材料 InAs 和 GaSb 体材料的相应计算值

| | $l/\text{\AA}$ | $\alpha/(\text{^\circ})$ | $d/\text{\AA}$ | $E_T/\text{kcal}\cdot\text{atom}^{-1}$ |
|------|----------------|--------------------------|----------------|--|
| LC | 10.8290 | — | 2.899 | 20.096 |
| OZ | 7.5330 | 100.500 | 2.616 | -3.744 |
| AZ | 4.2230 | 68.860 | 2.690 | 87.067 |
| InAs | 6.2546 | 109.471 | 2.708 | 6.599 |
| GaSb | 6.2280 | 109.471 | 2.697 | 4.777 |

在系统偏离几何优化后的平衡结构时, 即在应变条件下, 系统的总能量为应变能和平衡结构总能量之和. 原子链的力学强度仍然可以用总能量与晶格常数的变化曲线进行估算. 随着晶格常数的增加, AZ 将经历一个能量升高的波动后转变为亚稳的 OZ 结构, 再转变为亚稳态的 LC 结构并最终发生断裂. 在发生断裂之前原子链所能承受的相对于亚稳态 LC 结构的最大应变可由 $d^2E_T/da^2 = 0$ 的晶格常数 a 获得, 对应的纵向声子模速度为零, 是轴向变形的稳定区与不稳定区边界^[12]. 计算结果表明, $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的最大轴向应变为 0.19. 值得注意的是, 短波微扰造成的不稳定

性对这些轴向应变的稳定区域产生重要影响, 这可以通过声子模计算进行分析^[12], 将在声子结构部分加以分析.

表 1 中列出了三种类型 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链平衡结构的结构参数和总能量计算值, 并与 InAs 和 GaSb 体材料的计算值进行比较. l 为超晶格超胞晶格常数, α 为顶角的角度平均值, d 为平均键长, E_T 为总能量, 单位为 kcal/atom ($1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$). 可以发现, 尽管 1D 原子链中相互作用的原子数要比体材料少很多, 但较低的总能量说明原子之间的结合能仍然较高. 另外, OZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的总能量甚至比 InAs 和 GaSb 体材料还低, 这是因为超晶格原子链中存在的诸多 Ga—As 键 (强度相对较高) 在某些情况下 (OZ 形结构) 使系统能量明显降低.

原子之间较强的相互作用是因为相邻原子之间产生了双键, 其中的 σ 键由 s 和 p_z 原子轨道组成, 而 π 键是由垂直于原子链轴线的 p_x 和 p_y 原子轨道组成. 由于电荷在各原子之间发生了一定的转移, 原子链的化学键呈现出一定的极性. 图 4 给出了三种类型 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链平衡结构的总电子密度在横穿原子链轴线平面上的等值曲面图, 描绘了原子之间的成键特征. 图 4 表明 Ga 原子附近的电子密度明显高于其他原子 (与简单的化合价判断相悖), 这是电子密度计算中电子总能量最小化的结果, 这样的电子分布使系统的电子总能量最低.

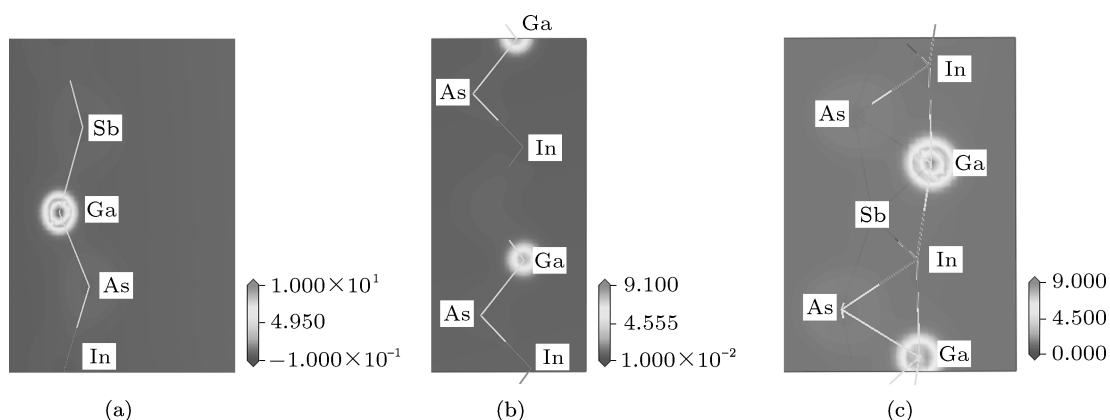


图 4 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链平衡结构的总电子密度等值线图, 所考察投影截面横穿原子链轴线 (a) LC 形; (b) OZ 形; (c) AZ 形

双键存在的另一个结果反映在这些极限 1D 结构的力学特性上. LC 可能不稳定而发生较大的原子横向位移 (塑性变形), 但是在轴线方向上只会产

生弹性应变, 纵向位移小得多. Fröhlich^[41] 在 20 世纪 50 年代就报道过 1D 金属纳米线对于纵向变形是不稳定的. 然而, 这是一种简化了的情况, 对于

大多数纳米线, 必须考虑更普遍的一般变形机理. Batra^[42] 指出, 横向变形会引发另一种不同的相变, 在费米能级附近并没有产生开口带隙, 被称作无开口带隙佩尔斯相变. 而对于实际上处于两电极之间的有限长度原子链, 电极产生的外部应变使得原子链稳定在 LC 几何形状. 施加在原子链上的弹性张力 (正) 或压力 (负) 由弹性应变能对晶格常数的一阶偏导数 $F_z = -\partial E_s(a)/\partial a$ 计算. 由于杨氏模量的定义要求 1D 线结构具有一定的横截面积, 为了避免定义上的混淆, 用弹性模量 $\gamma = d^2 E_s/d\varepsilon^2|_{\varepsilon=0}$ (在平衡位置附近, 平均每个原子的应变能对轴向应变的二阶导数) 来描述和分析原子链的弹性刚度. LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的 γ 计算值为 81 eV/atom. 一些单壁碳纳米管的弹性刚度计算值在 52—60 eV/atom 的范围内^[43], 比本文关于 InAs 和 GaSb 体系的计算值略小. 对于 1D 系统, 对结构和稳定性以及电学性质之间相互关系的理解是纳米技术应用的关键.

3.2 电子能带结构

三种类型的 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链 (平衡结构) 的电子能带结构计算结果如图 5 所示. 在费米能级 E_F 附近, $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链

电子能带结构中分别包含 4 个 σ 成键带、 σ^* 反键带和二度简并的 π 非成键带. LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链表现出金属性能带结构, 在费米能级附近没有开口带隙, 有 σ^* 键带穿过费米能级: σ^* 键带穿过费米能级, 具有一个冲击电导通道, 最大可以产生 $1G_0$ 的平衡 (零偏压) 电导 $G(E_F)$. σ^* 键带低于费米能级会导致双键非局域化并使体系的结合能降低. 如果有三个能带 (σ^* 键带和 π 键带) 都穿过费米能级会使原子产生二聚合作用, 从而阻止原子链结构发生佩尔斯变形^[44]; 而三种类型 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电子能带结构中均未出现三个能带同时穿过费米能级的情况, 因此容易发生佩尔斯变形. 图 6 给出了 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的价带顶 σ 键带和 π 键带电子密度等值曲面图. 这些电子密度分布的对称性体现了能带的轨道成分, 例如, 体系能带的价带主要来自于原子 p 轨道的贡献. 在 OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的能带结构中, 没有能带穿过费米能级, 表现为半导体能带特征, 带隙宽度计算值分别为 $0.9502^{(1,0.75)}$ 和 $0.9407^{(0.33,0.83)}$ eV (上标括号内数值表示导带最低点和价带最高点在 1D 布里渊区中的位置, 布里渊区中心 Γ 点到边界 Z 点表示为 $0 \rightarrow 1$), 对应于近红外波段.

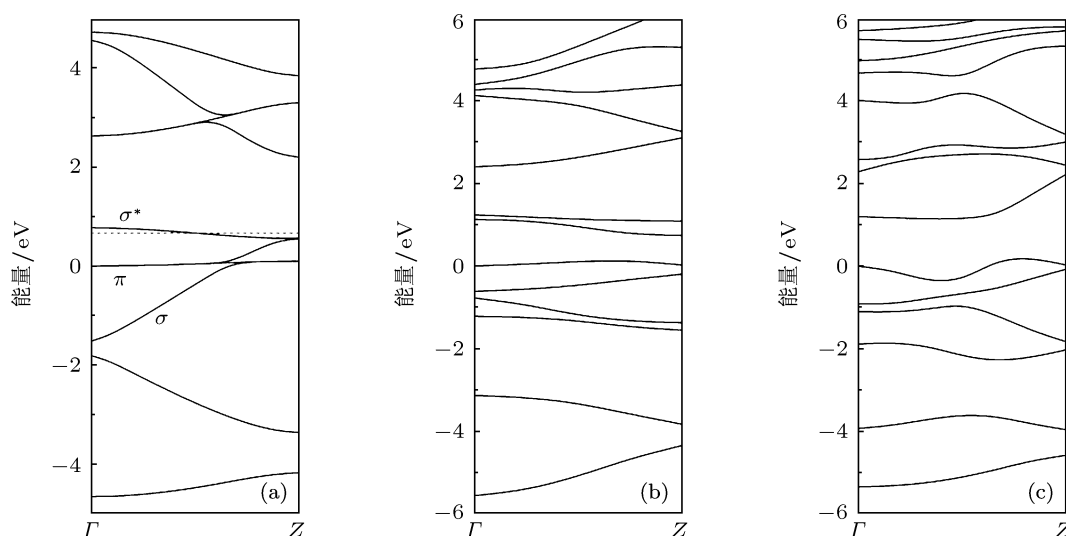


图 5 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的能带结构, 水平虚线表示费米能级, 原子链轴线为 z 轴方向, 布里渊区中心价带顶为能量参考点 (a) LC 形; (b) OZ 形; (c) AZ 形

本文还研究了基态轨道在带边附近的对称性. 在不考虑 SO 耦合的情况下, 带边附近的能带保持 σ 类和 π 类特性; 考虑 SO 耦合作用后, 导带底

和价带顶的电子态轨道的形状相似, 没有节点面或对称平面. 因此, SO 耦合使费米能级附近能带产生混合, 使它们发生反交叉 (anticross). 重要的一点是,

费米能级附近的能带混合产生的能带反交叉在 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链中还不足以形成开口带隙, 而在 OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链中却形成了明显的半导体带隙. 由于在实际原子链中, 除了长度有限之外, 电导特性还依赖于电极的种类和形状以及接触点的质量, 因此, 无限长原子链能带结构计算结果对于预测真实原子链的电导特性有一定限制.

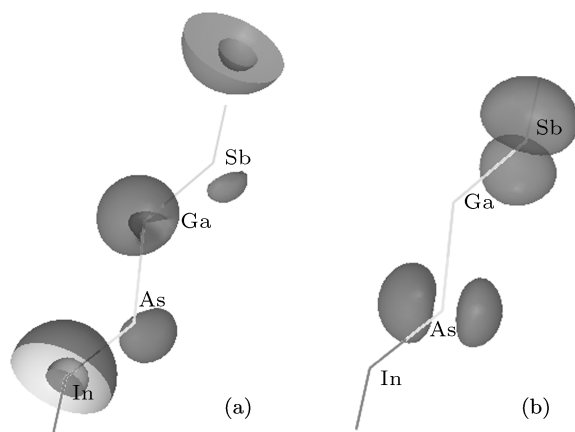


图 6 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的价带顶 σ 键带和 π 键带电子密度等值曲面图 (a) σ 键带; (b) π 键带

3.3 声子结构

在非圆柱对称的 1D 系统中, 除了三种与平移对称性有关的声学模式以外, 在 Γ 点存在一种附加零频率的声子模, 即在纳米线轴附近与旋转不变性有关的第四种声子模. 在本文的计算中, 超胞的形状和实空间的积分并不遵循这种旋转对称性, 但这种效应对于所研究的胞尺寸来说不可忽略. 在 Γ

点处这种振动模的频率小于 1 cm^{-1} , 在远离 Γ 点的区域, 旋转模转变为螺旋模, 形成螺旋结构的纳米线.

图 7 给出了三种类型无限长 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链 (平衡结构) 的声子结构 (声子能量或频率随波矢的色散谱) 计算结果. 由于 LC 形结构具有金属性能带结构, 并且用 Castep 程序的线性响应方法无法对金属性材料进行声子计算, 因此在对 LC 形结构的声子计算中采用有限位移 (finite displacement) 方法, 并且忽略了纵向光学声子 (LO) 和横向光学声子 (TO) 之间的分裂 (计算程序功能所限). 图 7 的结果表明, OZ 形结构最为稳定 (负频率的声子模最少), 而 AZ 形结构最不稳定 (负频率的声子模最多), 与表 1 中的总能量计算结果相一致. 在所有这些原子链结构中, 都存在一种属于非应变纳米线的不稳定性, 在布里渊区大部分区域, 几种横向模是不稳定的, 但纵向不稳定性只有在 $q = 2k_F$ 附近和温度 $T \rightarrow 0$ 时较为明显. 对于不稳定的 AZ 形结构, 几何优化后的亚稳态平衡结构仍然不足以稳定所有声子, 如图 7 所示, 其声子模在 Z 点为正值, 但在布里渊区中间依然很不稳定. 此外, OZ 形的稳定结构确实存在. LC 形原子链中的不稳定模式在横向变形下并没有全部消失, 但它们的频率模数更小. 对于 OZ 和 AZ 形结构, 费米点在布里渊区中心附近, 超晶格的多原子单胞会发生佩尔斯纵向变形 [12]. 由于超晶格原子链会发生多个相变, 结构很复杂, 本文没有对其最稳定的结构进行研究.

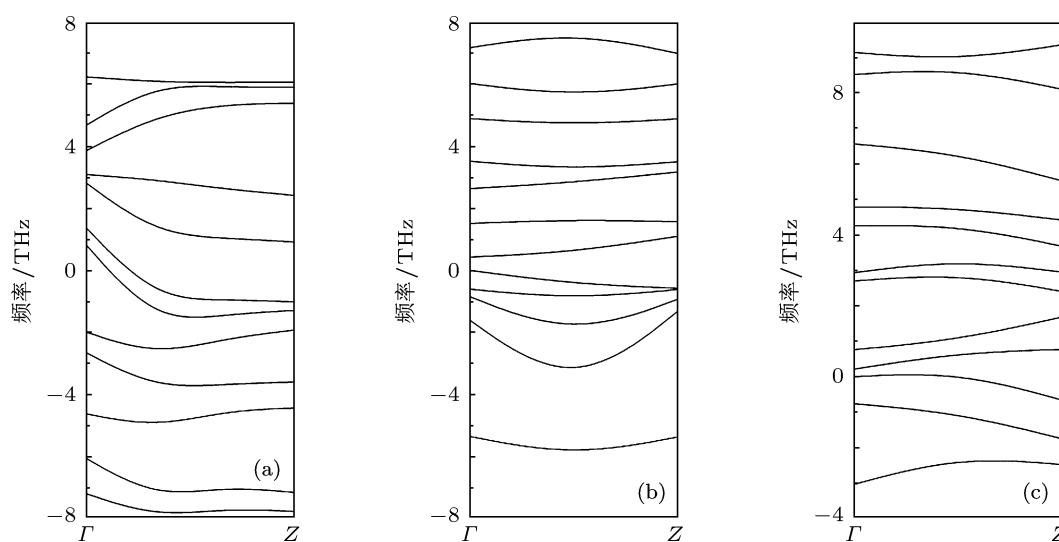


图 7 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的声子结构, 原子链轴线方向设为 z 轴 (a) LC 形; (b) OZ 形; (c) AZ 形

在 1D 系统中, 费米面会引发系统性的科恩异常 (Kohn anomalies, KA), 使 $q = 2k_F$ 附近的声子频率在 $T \rightarrow 0$ 时发生软化. OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链中, 由于存在较多的低频率纵向声子模, 在接近 0 K 温度下, $2k_F$ 处的纵向声子频率将会偏移并变为负值, 使系统更容易发生纵向变形. 但是, 在计算中降低拖尾宽度到 2.5 meV (30 K) 会使纵向频率维持在正值. 对于 LC 形结构, 低频率的横向和纵向声子模都很少, 这种效应并不明显.

3.4 电子输运特性

本文首先代表性地计算了有限长度 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的输运特性, 电极横截面有限且半无限长的 [001] 晶体学方向 Al 纳米线, 电极与超晶格原子链的接触点采用“空位”结合位点接触结构, 如图 2 所示. 假定电极保持体材料的晶格常数不变. 电极之间的有限长超晶格原子链的平衡结构与自立无限原子链的平衡结构相同. 为了考察应变对电导的作用, 还计算了偏离于几何优化平衡结构而发生轴向张应变 (10%) 超晶格原子链的电导特性. 在计算张应变下的电导时,

假定刚性的 Al 电极向两边移动, 使原子链体系中原子之间的化学键 (包括接触点处原子链原子与电极 Al 原子的化学键) 均匀拉长.

图 8 给出了相应的电导计算结果, 比较图中实曲线 (非应变) 与虚线 (应变) 发现, 在轴向张应变下, 费米能级附近的 LC 超晶格原子链电导谱与非应变的电导谱非常接近 [如图 8(a)—(c) 所示], 但是远离费米能级的电导谱却发生了很大变化 [如图 8(a) 和 (b) 所示]. 10% 张应变下的电导谱在低于费米能级 2—3.5 eV 的能量区域出现明显的缺口间隙, 与非应变的电导谱有明显区别, 说明轴向应变导致 LC 超晶格原子链的能带结构在这一能量范围出现带隙; 另一方面, 在高于费米能级的能量区域, 应变下的电导谱尽管形状相似, 但电导数值明显减小. 这样的结果说明, 轴向应变虽然会使原子之间化学键强度产生变化, 导致价带底部的能带发生分裂, 但对费米能级附近的电导影响较小, 不会改变原子链金属性电导的根本特性, 证明该原子链结构具有良好的电导机械稳定性. 有限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的 $G(E_F) > 1$, 即出现了多个冲击电导通道, 且电导在所计算的能量区间内不超过 $2G_0$. 然而, 根据 3.2 节中能带结构的

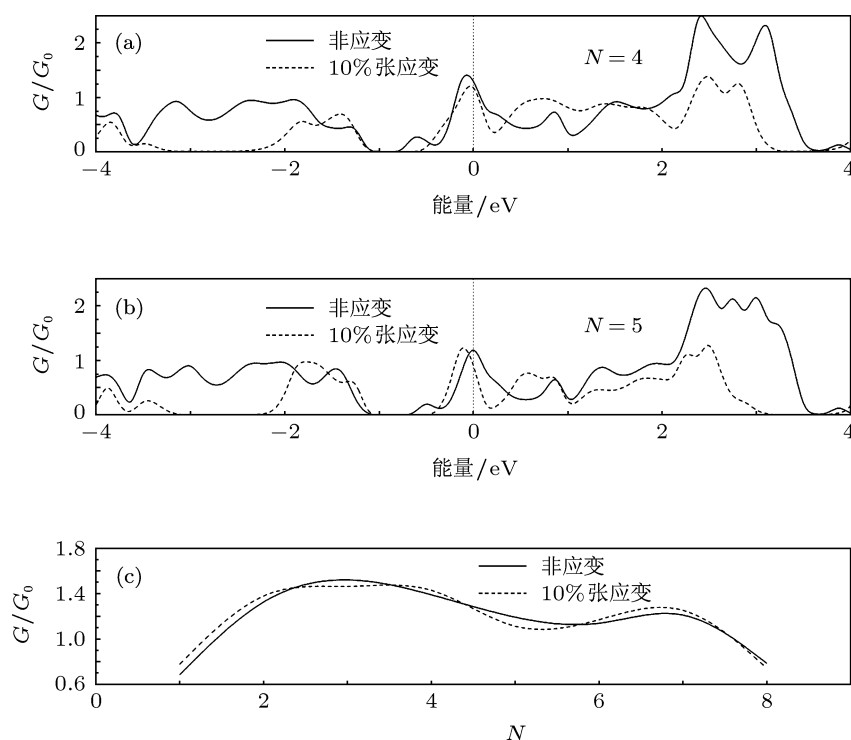


图 8 有限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导谱及平衡电导 $G(E_F)$ 随 N 的变化关系, 电极“空位”结合位点接触结构的 [001] Al 纳米线, 垂直虚线表示费米能级 (a) $N = 4$ 的电导谱; (b) $N = 5$ 的电导谱; (c) $G(E_F)$ 随 N 的变化关系

计算结果, 无限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链只具有一个电导, 如图 5 所示, 说明原子链长度 (超晶格周期数) 的有限性会使穿过费米能级的能带数量略有增加. 另外, 原子链与电极的相互作用使超晶格原子链的分立能级产生共振展宽, 如图 8(a) 和 (b) 所示. 图 8(c) 说明有限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的平衡电导 $G(E_F)$ 随超晶格原子链的周期数 (原子链长度) 呈现波动性变化, 某些周期数 N 的平衡电导出现极大值. 这种波动性变化来源于电极中的电子散射态与原子链的最高占据态和最低非占据态之间的交叠. 值得注意的是, 电导随 N 的波动性变化在非平衡超晶格原子链中仍然存在, 如图 8(c) 中的虚曲线. 电导随原子链长度发生波动性变化的规律已经在一些 IV 族原子链的研究中被观察到^[45], Okano 等^[2] 报道了 Al 原子链的电导随原子链的拉长而有所增加, 这些都证明包含 III 族和 V 族原子的原子链结构具有独特的电子特性. 此外, 电极材料、具体的原子结构和接触点几何形状都会对原子链体系的电导产生影响.

本文还计算了 N 为 4 和 5 的 OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导能量谱线, 计算结果如图 9 所示. 具体原子排列和晶格常数与 3.1 节中的无限长超晶格原子链结构相同. 电极仍然采用 [001] Al 纳米线, 包括“空位”和“顶点”两种结合位点接触结构. 图 9 说明, 电导谱在费米能级附近出现了冲击电导通道 ($G(E_F) > 0$), 未出现半导体能带带隙对应的缺口间隙, 表现为金属电导特性. 与 3.2 中的无限长超晶格原子链 (无限周期数) 的半导体能带计算结果相比, 这里的结果说明超晶格原子链长度 (周期数) 的有限性会导致能带穿过费米能级, 与以上对有限长 LC 超晶格原子链电导谱的计算结果 (有限周期数使穿过费米能级的能带数量增加) 相一致. 比较图 9 中实线 (空位点接触电极) 与虚线 (顶点接触电极) 可以发现, “顶点”结合位点接触平衡电导 $G(E_F) > 1$ (表明出现了多个冲击电导通道), 明显高于相应的“空位”结合位点接触平衡电导 $0 < G(E_F) < 1$. 对于两种电极接触结构, OZ 形结构都比 AZ 形结构具有略高的平衡电导.

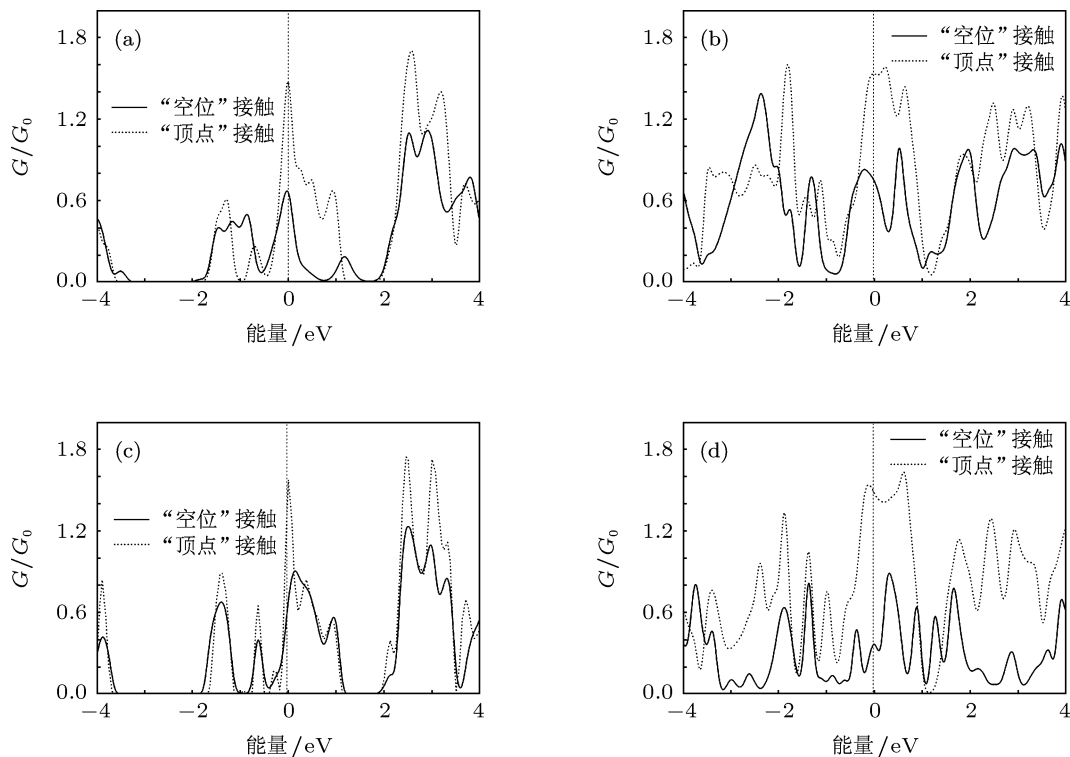


图 9 不同周期数的有限长 OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导谱, 超晶格原子链周期数 $N = 4$ 和 5, 电极为 [001] Al 纳米线, 垂直虚线表示费米能级 (a) OZ, $N = 4$; (b) AZ, $N = 4$; (c) OZ, $N = 5$; (d) AZ, $N = 5$

原子本身的性质对整个原子链系统的特性有重要的指示作用,例如,化合物原子链末端原子的类型或接触点在电极的原子位点都会改变体系的导电特性,束缚于原子链体系的外部原子和杂质会改变原子链体系的结构和电子性质.以上计算(图8和图9)所考察的有限长 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链都是以 In 和 Sb 原子作为原子链体系的末端原子与电极相连.本文还考虑了另一种末端原子类型的接触结构,即与电极相连的原子链(中心区域)末端原子为 Ga 和 As 原子.计算中仍然分别采用了“空位”和“顶点”结合位点接触结构的.采用的有限长 ($N = 4$) 超晶格原子链中的各原子位置与无限长超晶格原子链优化结构相同.图10显示了末端原子为 Ga 和 As 原子的4周期 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导谱计算结果.

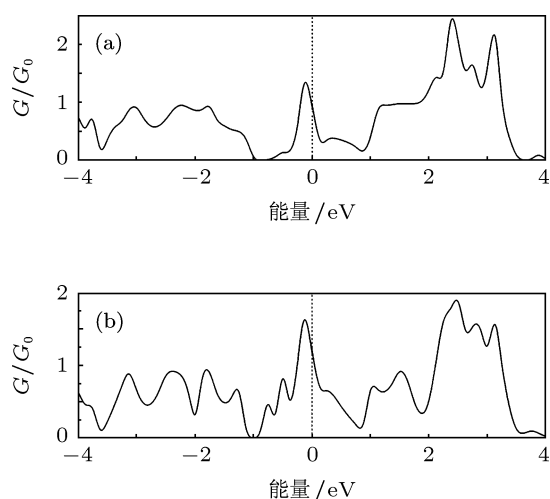


图10 有限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导谱,采用 $[001]$ Al 纳米线电极, $N = 4$, 原子链末端原子为 Ga 和 As 原子,垂直虚线表示费米能级 (a)“空位”结合位点的电极接触结构; (b)“顶点”结合位点的电极接触结构

比较图10(a)与图8(a)发现, Ga 和 As 末端原子体系具有相对较低的平衡电导 ($0.9354G_0$),比 In 和 Sb 末端原子体系的平衡电导 ($1.3997G_0$) 低约 33%.这是因为 In 和 Sb 原子比 Ga 和 As 原子具有更好的导电性.通过比较图10(a)和(b),还可以观察到接触点电极的几何形状对体系的电导的影响.当 Al 电极表面层原子数为 5 时,4 个周期的有限长超晶格原子链末端原子与中心 Al 原子连接成键,即“顶点”结合位点接触结构,如图10(b)所示.“顶点”电极接触体系的电导谱在大多数能量区域内都高于“空位”电极接触体系的电导谱,尤

其是“顶点”结构的平衡电导为 $1.1434G_0$,明显大于“空位”结构的平衡电导 $0.9354G_0$.这样的结果与图9给出的结果类似.

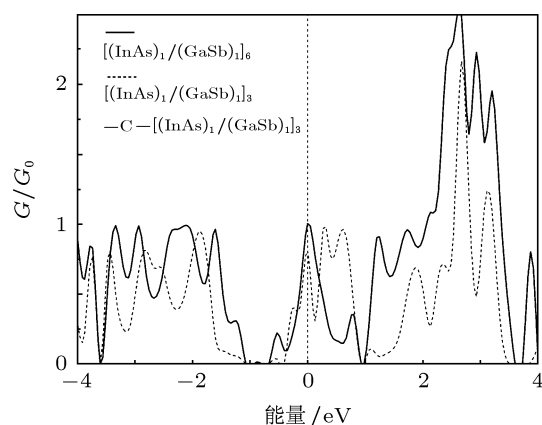


图11 C 原子插入到有限长 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链中间对电导谱的影响,采用“空位”接触的 $[001]$ Al 纳米线电极,垂直虚线指示费米能级

本文还研究了外部原子 C 和 O 对 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的作用.当 C 或 O 原子接近 LC 形超晶格原子链时,结构优化(原子弛豫)后形成在原子链的某个原子上的 C 或 O 化学吸附,从而导致该原子及其附近原子发生位移.这种外部原子的化学吸附改变了超晶格原子链的对称性,促使原子链体系发生相变,转变为总能量较低的 OZ 形结构.根据本文的计算结果,在 5 周期 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链优化结构的中心位置附近引入一个 C 或 O 原子会使平衡电导 $G(E_F)$ 分别减小约 $0.46G_0$ 或 $0.53G_0$.由于吸附在超晶格原子链的中心位置,引入的 C 或 O 原子对体系电导的影响不依赖于接触点的性质,即不依赖于原子链末端原子类型、电极结合位点和电极接触点几何形状.超晶格原子链与外部 C 原子的化学吸附会通过结构弛豫使 C 原子插入到原子链当中:首先, C 原子打破超晶格原子链上的化学键并且与周围的 III 或 V 族原子形成较强的键合;然后,由于 C 与 III 或 V 族原子形成的双键倾向于成直线排列, C 原子被拖向原子链轴线与其他原子排成一线.为了证明插入 C 原子的 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链具有能量上优势,本文计算了 LC 形 $[(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1]_3-\text{C}-[(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1]_3$ 原子链结构和 6 周期 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的总能量并进行比较.计算结果表明,插入 C 原子的原子链结构具有较低的总能量,能量差值为 9.5 eV .在计算插入 C 原子前后的总能量差时,

减去了一个孤立 C 原子的电子总能量, 反映电子形成化学键过程中释放的能量, 因此总能量差值 9.5 eV 实际上是 C 原子插入以后拆开 Sb—In 键并形成 Sb—C—In 化学键而导致的系统能量降低. 本文还对以上两种结构的电导谱进行了计算, 采用相同的 [001] Al 纳米线电极, 接触点为“空位”结合位点接触结构, 原子链末端为 In 和 Sb 原子与电极连接. 图 11 显示了这两种有限原子链结构的电导谱计算结果, C 原子的掺入使 LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导显著减小, 除了在 0.3—0.8 eV 之间出现较强的共振峰外, 电导谱在大部分能量区间内明显降低, 平衡电导降低了约 $0.2G_0$.

3.5 光吸收谱

对三种类型 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链 (平衡结构) 的光吸收谱进行了第一原理计算, 入射光的偏振方向在垂直于原子链轴线 (z 轴) 的平面内 (x 或 y), 即入射光沿着原子链轴线方向入射, 计算结果如图 12 所示. LC 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链表现出平滑的金属性光吸收谱, 没有明显而陡峭的光吸收限 [如图 12(a)]. 在 OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的光吸收谱中有明显而陡峭的光吸收限 (尤其是 OZ 形结构), 表现出半导体光谱特征. 以上的计算结果与 3.2 的电子能带结构计算结果相一致, 进一步证实了 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链随着结构的变化物理性质跨度较大, 可具有金属和半导体特性.

InAs/GaSb 超晶格的能带结构随组成层 (InAs 和 GaSb 层) 的厚度或双原子层数的改变而发生明

显变化, 可具有从短波 (0.7—2 μm) 到甚长波 (14—30 μm) 的红外响应波段, 应用于不同的红外系统中 [21,22]. 所以可以推测, InAs/GaSb 超晶格原子链的能带结构和光电响应特性除了与链结构 (LC, OZ 或 AZ) 有关, 还会随着超胞中 InAs 和 GaSb 双原子数量的改变而产生显著变化. 因此, 通过调节 InAs/GaSb 超晶格原子链的结构, 可以获得多种所需要的能带结构和光学特性, 使其在将来的光电子纳米器件中得以灵活应用.

4 结论

通过第一原理赝势平面波方法的 DFT 计算在理论上研究了 LC, OZ 和 AZ 形 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的原子结构、力学特性、电子能带结构、声子结构和光学性质, 并且利用 DFT 数值原子轨道基组方法和 NEGF 方法来计算它们的量子输运特性. 计算了这些 1D 原子链系统的稳定结构, 观察到它们与体材料明显不同的成键特性决定了它们具有各种独特的物理性质. 根据不同的原子链类型, 无限长 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链可具有金属和半导体电子能带结构. 声子结构的计算结果说明, OZ 和 AZ 形结构会发生佩尔斯变形, AZ 类型最稳定. 有限长 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的电导依赖于超晶格原子链的周期数、轴向应变、连接电极的原子链末端原子类型和 Al 纳米线电极的结合位点. 光吸收光谱的计算结果表明 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链可应用于红外光电子器件.

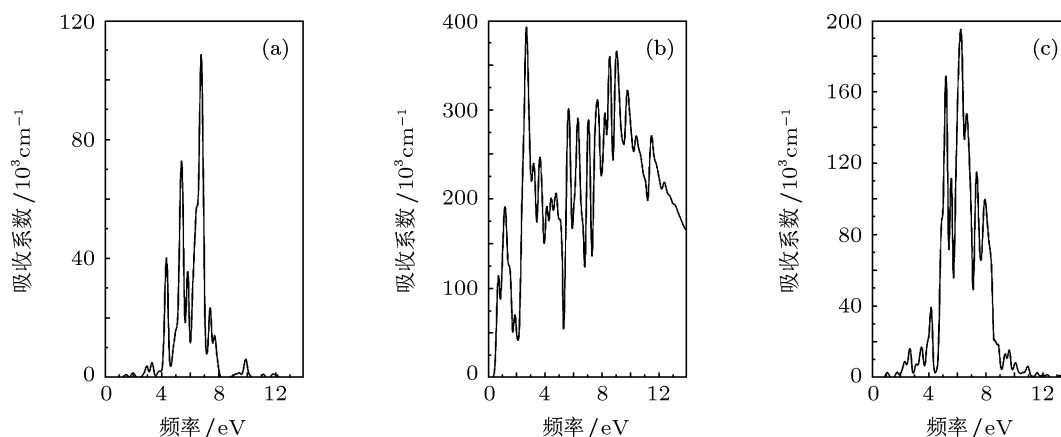


图 12 $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ 超晶格原子链的光吸收谱, 高斯拖尾宽度为 0.1 eV (a) LC 形; (b) OZ 形; (c) AZ 形

- [1] Bowler D R 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** R721
- [2] Okano S, Shiraishi K, Oshiyama A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045401
- [3] Senger R T, Dag S, Ciraci S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196807
- [4] Mehrez H, Ciraci S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12632
- [5] Agrait N, Rubio G, Vieira S 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3995
- [6] Bhunia S, Kawamura T, Watanabe Y, Fujikawa S, Tokushima K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3371
- [7] Zhang X T, Liu Z, Ip K M, Leung Y P, Li Q, Hark S K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5752
- [8] Nilius N, Wallis T M, Ho W 2002 *Science* **297** 1853
- [9] Grinyaev S N, Kataev S G 1993 *Physica B* **191** 317
- [10] Rubio G, Agrait N, Vieira S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302
- [11] Stafford C A, Baeriswyl D, Burki J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2863
- [12] Ribeiro F J, Cohen M L 2003 *Phys. Rev. B* **68** 035423
- [13] Zgirski M, Riikonen K P, Touboltsev V, Arutyunov K Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 054508
- [14] Rodrigues V, Fuhrer T, Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- [15] Voit J 1995 *Rep. Prog. Phys.* **58** 977
- [16] Kopietz P, Meden V, Schönhammer K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7232
- [17] Bockrath M, Cobden D H, Lu J, Rinzler A G, Smalley R E, Balents L, McEuen P L 1999 *Nature* **397** 598
- [18] Auslaender O M, Steinberg H, Yacoby A, Tserkovnyak Y, Halperin B I, Baldwin K W, Pfeiffer L N, West K W 2005 *Science* **308** 88
- [19] Claessen R, Sing M, Schwingenschlögl U, Blaha P, Dressel M, Jacobsen C S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 096402
- [20] Schäfer J, Sing M, Claessen R, Rotenberg E, Zhou X J, Thorne R E, Kevan S D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 066401
- [21] Shaw M J, Corbin E A, Kitchin M R, Jaros M 2001 *Microelectron J.* **32** 593
- [22] Brown G J, Szmulowicz F, Haugan H, Mahalingam K, Houston S 2005 *Microelectron. J.* **36** 256
- [23] Rogalski A, Martyniuk P 2006 *Infrared Phys. Technol.* **48** 39
- [24] Tavazza F, Levine L E, Chaka A M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 043522
- [25] Mozos J L, Wan C C, Taraschi G, Wang J, Guo H 1997 *Phys. Rev. B* **56** R4351
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Clarke L J, Štich I, Payne M C 1992 *Comp. Phys. Comm.* **72** 14
- [28] Wu Z G, Cohen R E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235116
- [29] Aryasetiawan F, Gunnarsson O 1998 *Rep. Prog. Phys.* **61** 237
- [30] Eiguren A, Ambrosch-Draxl C, Echenique P M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245103
- [31] Spataru C D, Ismail-Beigi S, Benedict L X, Louie S G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 077402
- [32] Ullrich C A, Vignale G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245102
- [33] Levine Z H, Allan D C 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1719
- [34] Delley B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155125
- [35] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Baker J, Kessi A, Delley B 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 192
- [37] De Gironcoli S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6773
- [38] Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 3641
- [39] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [40] <http://www.quantumwise.com/>, Virtual NanoLab Tutorial, Version 2008.10, p54
- [41] Fröhlich H 1954 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **223** 296
- [42] Batra I P 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9162
- [43] Sanchez-Portal D, Artacho E, Soler J M, Rubio A, Ordejon P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12678
- [44] Abdurahman A, Shukla A, Dolg M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115106
- [45] Lang N D, Avouris P H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 358

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

Sun Wei-Feng[†]

(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)

(Received 7 September 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

Abstract

The atomic structure, the mechanical properties, the electronic band structure, and the phonon structure of $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice atomic chain are investigated by first-principles pseudopotential plane wave method, and the quantum transport properties are also calculated by the density functional theory numerical atomic orbit pseudopotential method in combination with nonequilibrium Green's function formalism. Compared with two-dimensional layer structural $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice, the $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice atomic chains have obviously different band structures, and represent metal energy band characteristics in certain conditions. The calculated mechanical strength of $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice atomic chains indicates that such structures can sustain the strain as high as $\varepsilon = 0.19$. The structural stability of $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice atomic chains is investigated by full Brillouin zone analysis for phonon structure. The electron transport calculations for $(\text{InAs})_1/(\text{GaSb})_1$ superlattice atomic chain segments in between Al electrodes show that the conductance exhibits nontrivial features as the chain length or strain is varied. The calculated optical absorption spectra represent precipitous cutoff absorptions in infrared regime, and the cutoff wavelength varies with chain structure. InAs/GaSb superlattice atomic chains are predicted to be applied to infrared optoelectronic nanodevices, modifying optoelectronic response wavelength range by changing the structures of superlattice atomic chains.

Keywords: first-principles, InAs/GaSb superlattice, atomic chain, quantum transport

PACS: 71.15.Mb, 73.21.Cd, 73.21.Hb, 73.63.Nm

* 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