

表面钝化效应对 GaAs 纳米线电子结构性质的第一性原理研究

张勇 施毅敏 包优赓 喻霞 谢忠祥 宁锋

Effect of surface passivation on the electronic properties of GaAs nanowire: A first-principle study

Zhang Yong Shi Yi-Min Bao You-Zhen Yu Xia Xie Zhong-Xiang Ning Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 197302 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.197302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.197302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

量子局域效应和应力对 GaSb 纳米线电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of quantum confinement and strain on the electronic properties of GaSb nanowires

物理学报.2015, 64(22): 227303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227303>

AlN 插入层对 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ 界面电子散射的影响

Effect of inserted AlN layer on the two-dimensional electron gas in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{AlN}/\text{GaN}$

物理学报.2015, 64(19): 197303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.197303>

界面形核时间对 GaN 薄膜晶体质量的影响

Effect of interface nucleation time of the GaN nucleation layer on the crystal quality of GaN film

物理学报.2015, 64(12): 127305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.127305>

GaN 基高压发光二极管理想因子与单元个数关系研究

Research on the relationship between ideality factor and number of units of GaN-based high voltage light-emitting diode

物理学报.2015, 64(1): 017303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017303>

Si(110) 和 Si(111) 衬底上制备 InGaN/GaN 蓝光发光二极管

InGaN/GaN blue light emitting diodes grown on Si(110) and Si(111) substrates

物理学报.2014, 63(20): 207304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207304>

表面钝化效应对GaAs纳米线电子结构性质的影响的第一性原理研究*

张勇^{1)†} 施毅敏¹⁾ 包优赓¹⁾ 喻霞¹⁾ 谢忠祥^{1)‡} 宁锋²⁾

1)(湖南工学院数理科学与能源工程学院, 衡阳 421002)

2)(广西师范学院物理与电子工程学院, 南宁 530001)

(2017年5月14日收到; 2017年7月4日收到修改稿)

纳米线表面存在大量的表面态, 它们能够引起电子分布在纳米线表面, 使得纳米线的电学性质对表面条件变得更加敏感, 严重地制约器件的性能. 表面钝化能够有效地移除纳米线的表面态, 进而能够有效地优化器件的性能. 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了表面钝化效应对GaAs纳米线电子结构性质的影响. 考虑了不同的钝化材料, 包括氢元素、氟元素、氯元素和溴元素. 研究表明: 具有小尺寸的GaAs裸纳米线的能带结构呈间接带隙特征, 表面经过完全钝化后, 转变为直接带隙特征; GaAs纳米线表面经过氢元素不同位置和不同比例钝化后, 展示出不同的电学性质; 表面钝化的物理机理是钝化原子与纳米线表面原子通过电荷补偿移除纳米线表面的电子态; 与氢元素钝化相比, GaAs纳米线表面经过氟元素、氯元素和溴元素钝化后, 带隙宽度较小, 原因是氟元素、氯元素和溴元素在钝化过程中具有较小的电荷补偿能力, 不能完全移除表面态.

关键词: GaAs纳米线, 表面钝化, 能带结构

PACS: 73.61.Ey, 73.20.At, 73.63.Nm

DOI: 10.7498/aps.66.197302

1 引言

III-V族半导体纳米线由于其独特的物理性质和纳米器件方面的应用潜力, 受到了人们的广泛关注^[1-10]. 其中GaAs纳米线是研究最为广泛的一种材料, 它具有较高的电子迁移率, 较高的吸收系数和与硅技术有较好的兼容性^[11-13], 被广泛地用于制备纳米电子器件和光电器件, 如: 场效应晶体管^[14]、光电探测器^[15]和太阳能电池等^[16]. 然而, 实现GaAs纳米线在以上器件中的应用, 必须能够有效地控制纳米线的尺寸、形貌和晶体结构.

为了获得可控生长的高品质GaAs纳米线, 实

验上发展了不同的制备方法, 包括金属有机气相沉积方法^[17]、金属纳米颗粒作为催化剂通过气-液-固生长方法^[18]和化学束外延方法^[19]. GaAs纳米线通常采用分子束外延方法(MBE)^[20]进行制备. 有趣的是, 采用MBE生长的GaAs纳米线通常具有纤锌矿晶体结构. 而相应的体材料和薄膜具有闪锌矿晶体结构. 近来, Han等^[21]在无定型SiO₂/Si基底上大量合成了纤锌矿结构的GaAs纳米线.

随着半导体纳米线尺寸的减小, 表面体积比越来越大, 表面态变得越来越显著. 它们能够诱发电子分布在纳米线表面, 使得纳米线的电学性质对表面条件变得更加敏感, 严重地影响着纳米线的物理性质, 甚至造成纳米器件性能的严重伤害. 如:

* 国家自然科学基金(批准号: 11704112, 11547197, 61640405, 61704036)、湖南省自然科学基金(批准号: 2017JJ3051, 2017JJ2062)、湖南省教育厅科研项目(批准号: 17B066, 17B065, 16A052)、衡阳市科技计划项目(批准号: 2016KJ14)、湖南工学院大学生创新训练计划项目(批准号: HX1608)和湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangyonghg@163.com

‡ 通信作者. E-mail: xiezhu@163.com.

InAs 纳米线表面损耗形成表面缺陷态^[22], 导致费米能级钉扎在导带中, 不能实现 p 型导电. 为了获得最佳的器件性能, 减少纳米线表面态势在必行. 表面钝化是非常有效地移除纳米结构表面态的一种方式, 能够有效地调控体系的电学等性质. 例如: Varadhan 等^[23] 发现 GaN 纳米线表面经过有机硫醇化合物钝化后, 光电化学稳定性能够得到有效增强. Shtrom 等^[24] 发现 GaAs 纳米线表面通过包围一层 GaN 材料能够显著地减小纳米线的表面态, 从而增强纳米线的光致发光强度. 2015 年, Zhang 等^[25] 采用第一性原理方法研究了表面钝化效应对 GaAs 纳米线中杂质原子分布的影响, 发现表面钝化能够有效调控杂质原子在纳米线中的分布, 并且能够调控磁耦合, 实现反铁磁性转变为铁磁性. 然而, 人们对纤锌矿型 GaAs 纳米线的表面性质和电学性质的理解目前还十分有限, 在器件设计和性能优化方面的理论研究十分缺乏. 因此, 深入理解表面钝化效应的微观机制对于纤锌矿型 GaAs 纳米器件的制备具有重要的意义.

本文采用第一性原理计算方法, 结合密度泛函理论研究了表面钝化效应对 GaAs 纳米线电学性质的影响. 发现 GaAs 纳米线经过不同元素钝化后, 展示出不同的本征电学性质. GaAs 纳米线的能带结构和带隙宽度与钝化元素位置、钝化元素比例和元素种类密切相关.

2 计算方法与模型

本文是基于密度泛函理论框架下, 使用 VASP 商业软件包^[26] 计算完成的. 其中, 交换关联能采用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 势^[27]. 采用缀加平面波方法^[28] 描述电子和离子间的相互作用. 平面波截断能设置为 480 eV. 布里渊区积分所用的 k 空间取样采用 Monkhorst-Pack 方法^[29]. 纳米线的几何优化采用 $1 \times 1 \times 5$ 的 k 网格, 能带结构计算采用 $1 \times 1 \times 7$ 的 k 网格. 在所有的计算中, 总能和作用在每个原子上力的收敛标准分别设置为 10^{-4} eV 和 10^{-2} eV/Å. 图 1 左侧展示了 GaAs 纳米线模型, 上图是 GaAs 纳米线截面图, 下图是 GaAs 纳米线侧面图. GaAs 纳米线模型的建立基于纤锌矿型晶体结构, 生长方向沿 [0001] 方向, 直径约是 1.2 nm, 相应的原子数是 24, 分别包含 12 个 Ga 原

子和 12 个 As 原子. 整个计算通过纳米线周期性超胞完成, 为了阻止不同镜像之间的相互作用, x 和 y 方向加上真空层, 厚度大约是 15 Å.

3 数值结果与分析

图 1 展示了 GaAs 纳米线表面不同原子被氢原子钝化的结构模型图(左侧)和与之相对应的能带结构图(右侧). 其中, 图 1(a) 是表面未钝化处理的纳米线, 图 1(b) 是纳米线表面的一个 As 原子被一个氢原子钝化, 图 1(c) 是纳米线表面的一个 Ga 原子被一个氢原子钝化, 图 1(d) 是纳米线表面的一个 Ga 和一个 As 原子分别被一个氢原子钝化, 图 1(e) 是纳米线表面的全部 Ga 原子被氢原子钝化, 图 1(f) 是纳米线表面完全被氢原子钝化. 从图 1(a) 中看到, 价带和导带之间形成一带隙, 并且价带能量最大值位于 Γ 点, 导带能量最小值位于 Γ 和 Z 点之间, 形成间接带隙特征, 完全不同于体材料直接带隙特性. 其原因是随着纳米线特征尺寸的减小, 出现的量子尺寸效应所导致. 在图 1(b) 中, 带隙中存在一个深施主缺陷能级. 近期的理论研究发现, 深施主缺陷能级在纳米线中能够形成 n 型或 p 型的非对称性钝化作用^[30]. 图 1(c) 中, 在带隙中靠近价带最大值上方出现一个受主杂质能级, 带结构呈现出一个典型的 p 型特性. 图 1(d) 与图 1(b) 和图 1(c) 相比较, 带隙中杂质态消失, 能带结构表现出了本征半导体特性. 图 1(e) 一些表面态出现在费米能级上方, 费米能级钉扎在杂质态中, 能带结构表现出了金属特性. 图 1(f) 带隙中的表面态全部被移除, 带隙变宽, 数值由钝化前的 1.44 eV 变为完全钝化后的 1.80 eV. 此外, 价带能量最大值和导带能量最小值同时位于 Γ 点, 形成直接带隙特征.

接下来, 讨论 GaAs 纳米线表面被不同比例氢元素钝化后的能带结构与带隙宽度, 计算结果如图 2 所示. 图 2(a) 是 GaAs 纳米线表面氢元素钝化比例为 16.7%, 图 2(b) 是氢元素对称钝化, 钝化比例为 50%, 图 2(c) 是氢元素非对称钝化, 钝化比例为 50%, 图 2(d) 是 GaAs 纳米线被不同比例氢元素钝化后基于能带结构计算后的带隙宽度. 可以明显看到, 图 2(a)—(c) 中, GaAs 纳米线经过部分氢元素钝化, 能级结构仍旧呈现为间接带隙半导体特性. 从图 2(d) 中看到, 随着表面氢元素钝化比例的

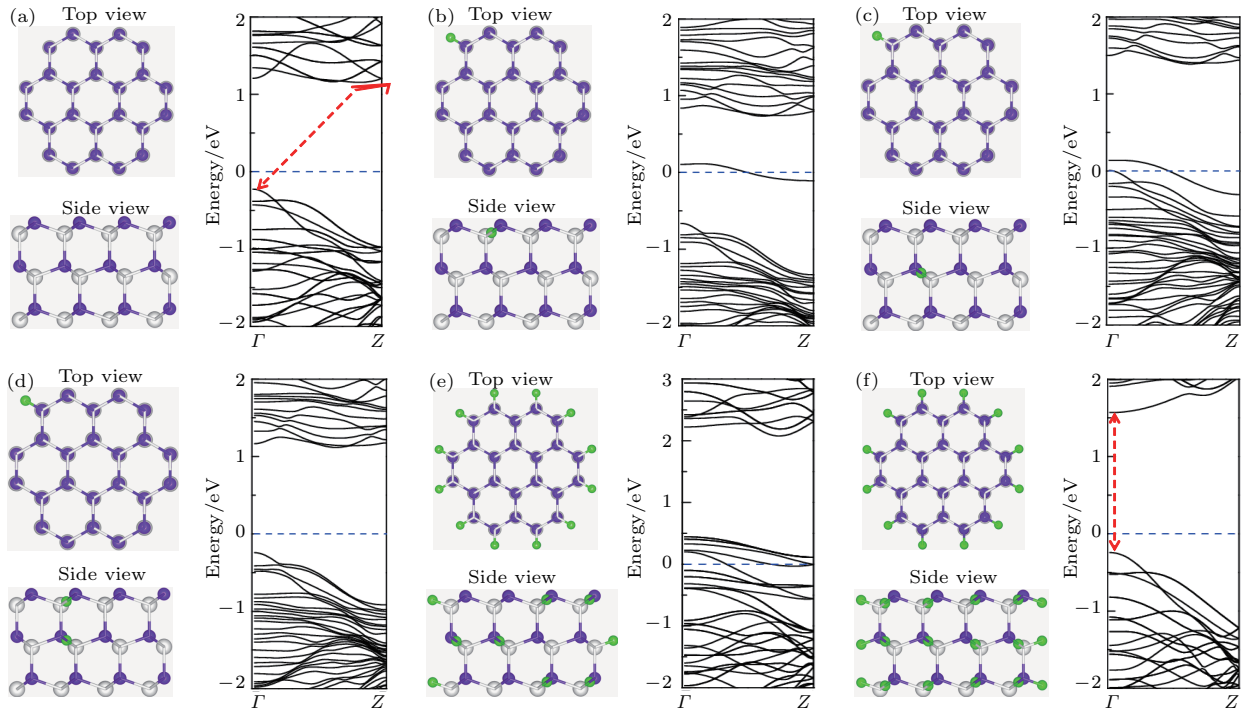


图1 (网刊彩色) 左侧为生长方向沿 [0001] 方向生长的纤锌矿型 GaAs 纳米线, 右侧为相对应的能带结构, 其中白色原子是 Ga 原子, 紫色原子是 As 原子, 绿色原子是氢原子 (a) 裸纳米线; (b) 纳米线表面的一个 As 原子被一个氢原子钝化; (c) 纳米线表面的一个 Ga 原子被一个氢原子钝化; (d) 纳米线表面的一个 Ga 和一个 As 原子分别被一个氢原子钝化; (e) 纳米线表面的全部 Ga 原子被氢原子钝化; (f) 纳米线表面完全被氢原子钝化

Fig. 1. (color online) Left: top and side view of the atomic structure of the wurtzite GaAs nanowire grown along the [0001] direction. Right: calculated the corresponding energy band structure. The white ball represents the Ga atom, the violet ball represents the As atom, and the green ball represents the H atom. (a) Unpassivated nanowire; (b) an As surface dangling bond (SDB) hydrogenated; (c) a Ga SDB hydrogenated; (d) a Ga-As dimer hydrogenated; (e) all of the Ga SDBs hydrogenated; (f) all of the SDBs hydrogenated.

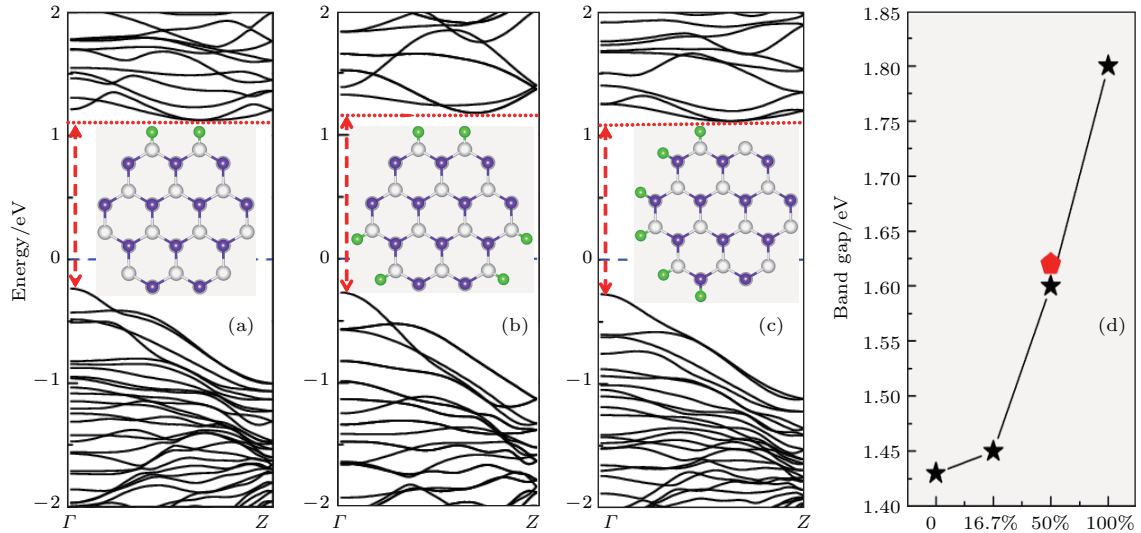


图2 (网刊彩色) (a) GaAs 纳米线经过 16.7% 氢元素钝化; (b) GaAs 纳米线经过 50% 氢元素对称钝化; (c) GaAs 纳米线经过 50% 氢元素非对称钝化; (d) GaAs 纳米线经过氢元素不同比例钝化后的带隙宽度. 其中红色五边形对应图 (b) 的带隙宽度

Fig. 2. (color online) Calculated energy band structure of the GaAs nanowire (a) with 16.7% H-passivation, (b) with 50% symmetrical H-passivation, and (c) with 50% half-side H-passivation; (d) calculated band gap of the GaAs nanowire with various ratio H-passivation. Here, the red pentagon corresponds to the band gap of the GaAs nanowire with 50% symmetrical H-passivation.

增加, 带隙变宽逐渐增加. 有趣的是, 对于表面钝化氢元素比例为 50% 的纳米线, 具有对称钝化纳米线的带隙宽度略高于具有非对称钝化纳米线, 差值约为 30 meV. 这表明纳米线带隙宽度与氢元素钝化的位置相关.

除氢元素作为钝化材料外, 卤素由于具有较好的电负性, 常常也被用来钝化纳米结构的表面态调

控其电学性质. 图 3 展示了 GaAs 纳米线表面被不同卤素完全钝化后的能带结构, 同时与氢元素钝化后的能带结构进行了对比. 图 3 (a)—(d) 分别对应于氢、氟、氯和溴元素钝化. 从图 3 (b)—(d) 中看到, GaAs 纳米线被氟、氯和溴元素完全钝化后, 能带结构从原来的间接带隙转变为直接带隙, 与氢元素钝化具有同样的效果.

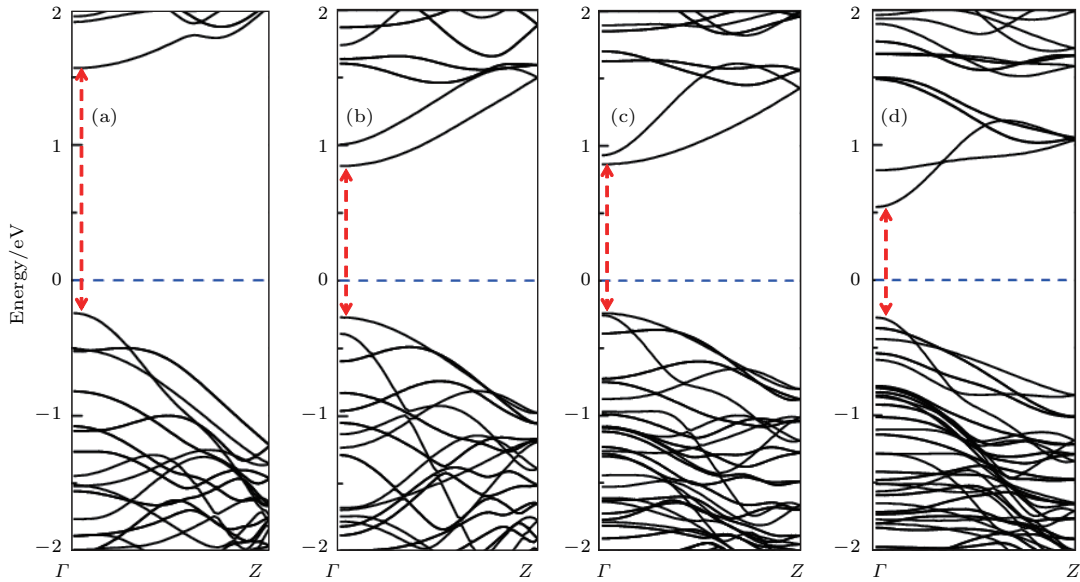


图 3 GaAs 纳米线经过不同元素完全钝化后的能带结构 (a)—(d) 分别对应于氢 (H)、氟 (F)、氯 (Cl) 和溴 (Br) 元素钝化

Fig. 3. Calculated energy band structure of the GaAs nanowire with various element passivation: (a)—(d) correspond to the H-, F-, Cl- and I-passivation, respectively.

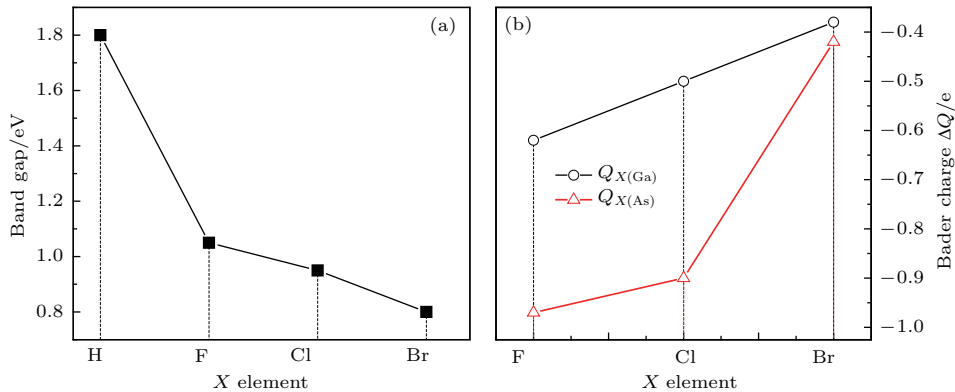


图 4 (a) GaAs 纳米线经过不同元素钝化后的带隙宽度; (b) 不同元素钝化后的 Bader 电荷

Fig. 4. (a) Calculated band gap and (b) Bader charges of the GaAs nanowire with various element passivation.

图 4 (a) 展示了 GaAs 纳米线被不同元素完全钝化后基于能带结构计算的带隙宽度. 从图中可见, GaAs 纳米线经过不同元素钝化后, 带隙宽度具有不同的数值. 结果表明, GaAs 纳米线被氢元素钝化后, 带隙宽度最大, 约为 1.8 eV; 接着, 氟元

素钝化后, 带隙宽度为 1.05 eV; 其次, 氯元素钝化后, 带隙宽度为 0.95 eV; 最后, 溴元素钝化后, 带隙宽度最小, 约为 0.8 eV. 原因是 GaAs 纳米线的价带顶 (VBM) 来源于内部 As 原子的 4 p 态贡献, 导带底 (CBM) 来源于卤素原子的 p 态和外层 Ga 原子和

As原子的s态贡献。然而, 卤素原子对GaAs纳米线表面原子电荷补偿能力不同, 从而引发VBM态向上移动, CBM态向下移动, 进而改变其体系带隙宽度。纳米线经过卤素钝化后, 与氢元素钝化相比, 带隙宽度减小的物理机理来源于外部钝化原子与纳米线表面原子之间形成较弱的电荷补偿作用诱发表面态形成, 并且诱发的表面态存在于带隙中。GaAs纳米线被不同元素钝化后, 带隙宽度的变化能够采用Bader电荷进行有效分析。其中, Bader电荷是基于电荷密度计算完成的。图4(b)计算了GaAs纳米线表面被不同元素钝化后, 钝化原子的Bader电荷。从图4中可见, 卤素元素从F到Br, 纳米线表面连接Ga原子的卤素原子($Q_{X(\text{Ga})}$)的拜德(Bader)电荷分别是 $-0.62 e$, $-0.50 e$ 和 $-0.38 e$ 。连接As原子的卤素原子($Q_{X(\text{As})}$)的Bader电荷分别是 $-0.97 e$, $-0.90 e$ 和 $-0.42 e$ 。 $Q_{X(\text{Ga})}$ 的减小说明了卤素抑制纳米线表面Ga原子表面态的能力变弱。图4(b)中, $Q_{X(\text{As})}$ 具有负数, 表明了卤素原子不能够提供电子与纳米线表面的As原子发生电荷补偿作用。所以, 卤素元素从F到Br, 在带隙中来源于表面原子的电子态不能完全移除, 并且逐渐

增加, 最终带隙宽度逐渐减小。

为了深入理解表面态的存在和带隙减小的原因, 图5中计算了卤素钝化纳米线VBM和CBM的部分电荷密度。其中图5(a₁)—(d₁)分别是GaAs纳米线经过氢、氟、氯和溴元素钝化后的VBM图, 图5(a₂)—(d₂)分别是GaAs纳米线经过氢、氟、氯和溴元素钝化后的CBM图。从图5(a₁)和图5(a₂)中看到, VBM和CBM的电子态主要位于纳米线内部, 尤其是VBM态。结果说明氢元素钝化能够完全移除纳米线表面原子诱发的并且存在于带隙中的表面态。从图5(b₁)—(d₁)和图5(b₂)—(d₂)中看到, VBM和CBM的部分电子态居于纳米线表面, 说明氟、氯和溴元素钝化不能完全移除带隙中的表面态, 所以与氢元素钝化纳米线的带隙宽度相比, 氟、氯和溴元素钝化纳米线的带隙宽度较小。此外, 从图5(b₁)—(d₁)和图5(b₂)—(d₂)中还可看到, 纳米线经过氟元素、氯元素和溴元素钝化后, 其表面电荷密度依次增加, 说明氟元素、氯元素和溴元素移除纳米线的表面态的能力逐渐减弱, 所以纳米线经过氟元素、氯元素和溴元素钝化后, 带隙依次减小。

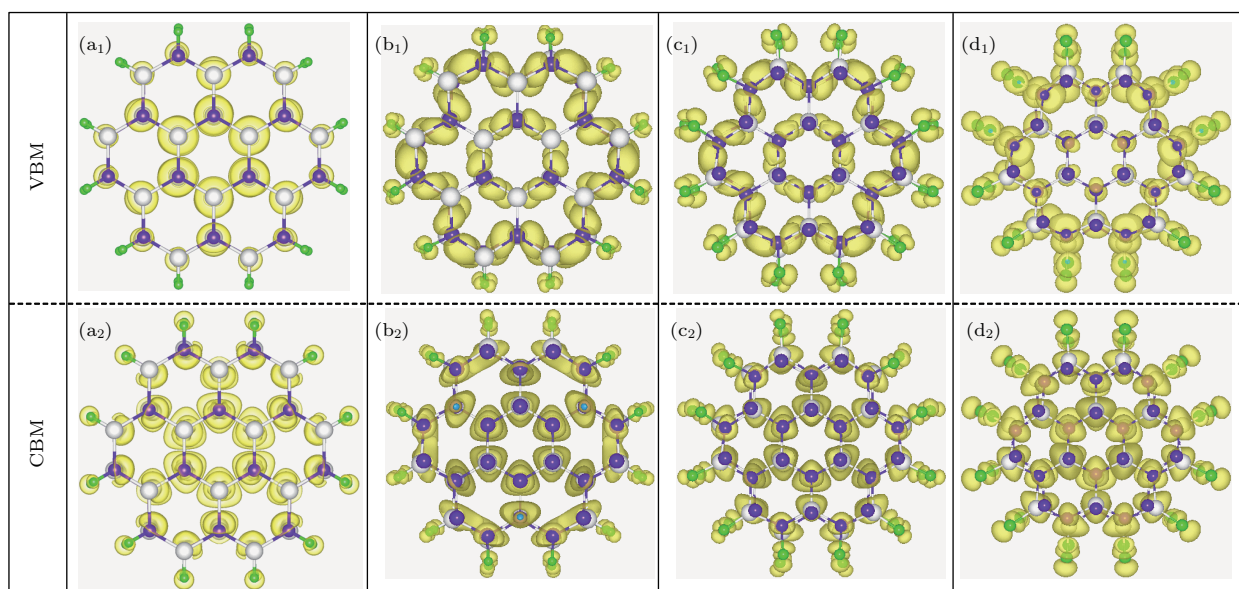


图5 (网刊彩色) GaAs纳米线经过不同元素钝化后的VBM和CBM电子态密度 (a₁)—(d₁)分别对应GaAs纳米线经过氢、氟、氯和溴元素钝化后的VBM电子态密度; (a₂)—(d₂)分别对应GaAs纳米线经过氢、氟、氯和溴元素钝化后的CBM电子态密度

Fig. 5. (color online) Calculated valence-band maximum (VBM) and conduction-band minimum (CBM) electric density of states of the GaAs nanowire with various element passivation: (a₁)—(d₁), (a₂)—(d₂) are VBM (CBM) corresponding to H-, F-, Cl- and I-passivation, respectively.

4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,系统地研究了表面钝化效应对GaAs纳米线能带结构和带隙的调控作用,具体研究结果如下.

1) 具有较小尺寸的GaAs裸纳米线的能带结构呈现为间接带隙,表面经过氢元素完全钝化后,能带结构转变为直接带隙;GaAs纳米线表面的一个As原子被一个氢原子钝化后,在带隙中形成一个深施主缺陷能级,可以实现n型导电;GaAs纳米线表面的一个Ga原子被一个氢原子钝化后,在带隙中形成一个受主杂质能级,可以实现p型导电;GaAs纳米线表面的一对Ga-As二聚体被两个氢原子钝化后,能带结构表现出了本征半导体特性;GaAs纳米线表面的Ga原子完全被氢元素钝化后,一些表面态出现在费米能级上方,费米能级被钉扎在杂质态中,能带结构表现出了金属特性.

2) GaAs纳米线表面随着氢元素钝化比例的提高,带隙宽度逐渐增加;对于氢元素钝化比例为50%的纳米线,具有对称钝化纳米线的带隙宽度略高于具有非对称钝化纳米线.

3) GaAs纳米线表面经过氟、氯和溴元素钝化后,能带结构呈现为直接带隙特征,并且带隙宽度依次减小.带隙宽度变化的原因是钝化原子与纳米线表面原子通过电荷补偿移除纳米线表面的表面态,从氟、氯、溴的顺序,其电荷补偿能力逐渐减弱.

参考文献

- [1] Li L, Pan D, Xue Y, Wang X, Lin M, Su D, Zhang Q, Yu X, So H, Wei D, Sun B, Tan P, Pan A, Zhao J 2017 *Nano Lett.* **17** 622
- [2] Ji X, Yang X, Du W, Pan H, Yang T 2016 *Nano Lett.* **16** 7580
- [3] Liu Y Y, Zhou W X, Chen K Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 17525
- [4] Zhang Y, Tang L M, Ning F, Wang D, Chen K Q 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 125707
- [5] Li L M, Ning F, Tang L M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 227303 (in Chinese) [李立明, 宁锋, 唐黎明 2015 物理学报 **64** 227303]
- [6] Zhang W, Han W H, Zhao X S, Lü Q F, Ji X H, Yang T, Yang F H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 088101
- [7] Li S, Huang G Y, Guo J K, Kang N, Caroff P, Xu H Q 2017 *Chin. Phys. B* **26** 027305
- [8] Yang Y K, Yang T F, Li H L, Qi Z Y, Chen X L, Wu Q, Hu X L, He P B, Jiang Y, Hu W, Zhang Q L, Zhuang X J, Zhu X L, Pan A L 2017 *Chin. Phys. B* **25** 118106
- [9] Zhang C H, Xiang G, Lan M, Zhang X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 096103
- [10] Zhang Y, Xie Z X, Deng Y X, Yu X, Li K M 2015 *Chin. Phys. B* **24** 126302
- [11] Krogstrup P, Popovitz-Biro R, Johnson E, Madsen M H, Nygård J, Shtrikman H 2010 *Nano Lett.* **10** 4475
- [12] Ihn S G, Song J I, Kim Y H, Lee J Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 053106
- [13] Bao X Y, Soci C, Susac D, Bratvold J, Aplin D P R, Wei W, Chen C Y, Dayeh S A, Kavanagh K L, Wang D L 2008 *Nano Lett.* **8** 3755
- [14] Han N, Wang F Y, Hou J J, Xiu F, Yip S, Hui A T, Huang T, Ho J C 2012 *ACS Nano* **6** 4428
- [15] Prechtel L, Padilla M, Erhard N, Karl H, Abstreiter G, Morral A F L, Holleitner A W 2012 *Nano Lett.* **8** 2337
- [16] Hu S, Chi C Y, Fountaine K T, Yao M Q, Atwater H A, Dapkus P D, Lewis N S, Zhou C W 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1879
- [17] Soci C, Bao X Y, Aplin D P R, Wang D L A 2008 *Nano Lett.* **8** 4275
- [18] Wagner R S, Ellis W C 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 89
- [19] Persson A I, Larsson M W, Stenström S, Ohlsson B J, Samuelson L, Wallenberg L R 2004 *Nat. Mater.* **3** 677
- [20] Plante M C, Lapierre R R 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 365
- [21] Han N, Hou J J, Wang F Y, Yip S, Lin H, Fang M, Xiu F, Shi X L, Huang T, Ho J C 2012 *Nano. Res. Lett.* **7** 632
- [22] Khanal D R, Yim J W L, Walukiewicz W, Wu J 2007 *Nano Lett.* **7** 1186
- [23] Varadhan P, Fu H C, Priante D, Retamal J R D, Zhao C, Ebaid M, Ng T K, Ajia I, Mitra S, Roqan I S, Ooi B S, He J H 2017 *Nano Lett.* **17** 1520
- [24] Shtrom I V, Bouravleuv A D, Samsonenko Y B, Khrebtov A I, Soshnikov I P, Reznik R R, Cirilin G E, Dhaka V, Perros A, Lipsanen H 2016 *Semiconductors* **50** 1619
- [25] Zhang Y, Xie Z X, Deng Y X, Yu X 2015 *Phys. Lett. A* **379** 2745
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16
- [27] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [28] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Shu H B, Chen X S, Ding Z L, Dong R B, Lu W 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14449

Effect of surface passivation on the electronic properties of GaAs nanowire: A first-principle study*

Zhang Yong^{1)†} Shi Yi-Min¹⁾ Bao You-Zhen¹⁾ Yu Xia¹⁾ Xie Zhong-Xiang^{1)‡} Ning Feng²⁾

1) (School of Mathematics, Physics and Energy Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China)

2) (College of Physics and Electronic Engineering, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

(Received 14 May 2017; revised manuscript received 4 July 2017)

Abstract

Crystal structures of GaAs nanowires prepared by employing molecular beam epitaxy technique are often dominated by the wurtzite (WZ) phase. Recently, Galicka et al. found that the WZ GaAs nanowires grown along the [0001] direction in smaller size are energetically more favorable than other nanowires with the zinc blende phase grown along a specific direction (2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 454226). The native nanowire usually has abundant unsaturated surface dangling bonds (SDBs) inducing significant surface states, leading to electrons accumulating at the nanowire surface. Thus the electrical property of the nanowire is very sensitive to the surface condition. However, surface passivation can effectively remove the surface states from the SDBs, and optimize the device performance. In this paper, using the first-principle calculations in combination with density function theory, we investigate the effect of surface passivation on the electronic structure of the GaAs nanowires grown along the [0001] direction. Various passivation species (hydrogen (H), fluorine (F), chlorine (Cl) and bromine (Br)) with different coverage ratios are considered. The GaAs nanowires hydrogenated with different locations and coverage ratios display different electronic properties. It is found that the GaAs native nanowire with a smaller diameter shows a semiconductor characteristic with indirect band gap, which originates from the fact that at smaller diameter, the surface stress becomes more remarkable, and then leads to surface atomic reconstruction. After passivation, the indirect band gap is translated into the direct band gap. For the GaAs nanowire with an As SDB hydrogenated, one deep donor level is located in the gap, and its band structure shows an n-type characteristic. For the GaAs nanowire with a Ga SDB hydrogenated, one shallow acceptor level is located in the gap, and its band structure shows a p-type characteristic. For the GaAs nanowire with a Ga-As dimer hydrogenated, its band structure shows an intrinsic semiconductor characteristic. For the GaAs nanowire with all of the Ga SDBs hydrogenated, the band structure shows a metallic characteristic. The band gap of the GaAs nanowire gradually increases as the hydrogen passivation ratio increases. For 50% hydrogen passivation, the band gap for the symmetrical passivation is slightly bigger than that for the half-side passivation. For the F-, Cl- and Br-passivation, the band gap decreases compared with for H-passivation. This is due to the fact that the ability of passivating atoms to compensate for surface atoms is weak, thereby reducing the band gap. The mechanism for the surface passivation is the suppression of surface states by the ability of the passivating atoms to compensate for surface atoms. These results show that the electronic properties of GaAs nanowires can be modulated by surface passivation, which is helpful for using GaAs nanowires as components and interconnections of nanoscale devices.

Keywords: GaAs nanowire, surface passivation, energy band structure

PACS: 73.61.Ey, 73.20.At, 73.63.Nm

DOI: 10.7498/aps.66.197302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704112, 11547197, 61640405, 61704036), the Hunan Provincial Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 2017JJ3051, 2017JJ2062), the Program of Hunan Provincial Education Department of China (Grant Nos. 17B066, 17B065, 16A052), by the Science and Technology Planning Project of Hengyang, China (Grant No. 2016KJ14), the Student Innovation Training Program of Hunan Institute of Technology, China (Grant No. HX1608), and the Program of Student Research and Innovation Experiment of Hunan, China.

† Corresponding author. E-mail: zhangyonghg@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: xiezhu@163.com.