

纤锌矿结构 GaAs(1010)表面特性的第一性原理研究

舒伟 张霞 黄辉 黄永清 任晓敏

(北京邮电大学信息光子学与光通信教育部重点实验室, 北京 100876)

摘要 GaAs 纳米线通常呈现纤锌矿结构(WZ),而 WZ(1010)侧面已被实验所观测到。利用第一性原理计算了 GaAs(1010)的表面弛豫和表面能,计算结果表明:(1010)A 表面只出现原子的弛豫现象,表面能为 40.6×10^{20} meV/m²;而(1010)B 表面却重构形成了 Ga-Ga 和 As-As 二聚体,表面能为 63.5×10^{20} meV/m²。相对于 ZB(110)表面,WZ(1010)A 面具有更低的表面能,(1010)A 表面具有更好的稳定性,说明了在表面能占重要影响的纳米线中 WZ 结构存在的合理性。

关键词 表面重构;纤锌矿结构;第一性原理;表面能

中图分类号 TN958 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP48.041601

First-Principles Study of Wurtzite GaAs(1010) Surface

Shu Wei Zhang Xia Huang Hui Huang Yongqing Ren Xiaomin

(Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, Ministry of Education, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Abstract In contrast to its cubic zincblende phase under bulk form, GaAs nanowires usually adopt wurtzite structure. Surface reconstructions of wurtzite GaAs(1010)A and GaAs(1010)B surfaces have been investigated by using first-principles calculations. The results show that Ga-Ga and As-As dimmers are formed on GaAs (1010)B surface with surface energy 63.5×10^{20} meV/m², while no reconstructions are formed on GaAs (1010)A with surface energy 40.6×10^{20} meV/m². The relaxed GaAs WZ(1010)A surface has lower surface free energy and more stable.

Key words surface reconstruction; wurtzite structure; first principles; surface energy

OCIS codes 160.0160; 250.0250; 020.0020

1 引言

众所周知,纳米线已经成为当代物理学前沿研究热点之一^[1]。低维结构的半导体纳米线不仅体积细小,而且具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等奇异的性能,可以制造成小体积极高效率高速的激光器^[2]、光伏电池^[3]、发光二极管(LED)、传感器^[4]、光学元器件^[5]等器件,在电子信息技术和光通信技术等领域有巨大应用潜力,从而使人类进入纳光子学与纳电子学信息技术新时代。GaAs 作为重要的 III-V 族直接带隙半导体材料,具有电子迁移率高、介电常数小、耐腐蚀、耐高温、抗辐射等特点,大量运用在超高速、超高频、低功耗器件和电路制造等领域。GaAs 成为纳米线重点研究的材料之一。

通常情况下体材料 GaAs 是以闪锌矿(ZB)结构稳定存在,人们对闪锌矿结构 GaAs 表面已做了大量研究工作。纤锌矿的 GaAs 晶体因其晶体结合能比闪锌矿结构要低,通常情况下是不稳定的。但是,在特定的条件下,GaAs 也会以纤锌矿的结构出现,比如在纳米线和准一维结构 GaAs 中,通常会出现纤锌矿(WZ)结构。近年来在 GaAs 纳米线生长实验中发现,ZB 结构的 GaAs 基底上生长出的纳米线,既可以是 ZB 结构,

收稿日期: 2010-08-23; **收到修改稿日期**: 2010-11-29

基金项目: 国家 973 计划(2010CB327600)、新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0736)、中央高校基本科研业务费专项资金(BUPT2009RC0410)和高等学校学科创新引智计划(B07005)资助课题。

作者简介: 舒伟(1978—),男,博士研究生,主要从事半导体光电子新材料、纳米线等计算方面的研究。

E-mail: 001shuwei@sina.com

导师简介: 任晓敏(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事光纤通信与光波技术,半导体光电子学和高等教育方面的研究。E-mail: xmren@bupt.edu.cn

也可以是 WZ 结构,并且 ZB、WZ 两种结构在特定条件下可以相互转换^[6,7]。目前通常认为纳米线是以气-液-固这种方式生长(VLS)^[8],关于纳米线原子的堆叠排布形态、生长动力学、纳米线表面对整个生长形貌乃至对电学性质的影响等问题还需要进一步研究。纳米线体积细小,但具有巨大的表面积,因此除了 ZB、WZ 型体结构不同的影响,纳米线的表面对纳米线的结构和电学光学性质有很大影响,表面能在纳米线的生长过程中占据重要地位,很大程度上决定着纳米线的生长方向、生长形态^[9],因此研究纳米线表面对于建立纳米线生长模型、理解纳米线的生长机制、解释实验现象等方面具有重要意义。在 GaAs 纳米线生长实验中,WZ (1010)面是常被观测到的侧表面之一^[10],本文利用第一性原理的方法计算讨论 WZ(1010)的表面性质。

2 计算原理和模型

根据表面原子的不同,理想的 GaAs WZ(1010)面有两种不同的构型的表面:表面悬挂键的数目较少的为 A 面,Ga 原子和 As 原子分别只有一个悬挂键;表面悬挂键数较多的为 B 面,Ga 原子和 As 原子分别有两个悬挂键,如图 1 所示。图 1 中较大原子代表 As,较小原子代表 Ga。Ga-As 原子对沿着垂直方向即(111)向交替堆叠形成 A、B 面。我们分别构建了 WZ 型 GaAs(1010)A、B 两种表面超胞结构模型,以 2×2 单元为一周期,A 表面超胞模型原子层数为 8 层,B 表面原子层数为 9 层,固定最下面两原子层以模拟固体晶胞内部原子,释放其余原子层,表面原子上方真空层高度为 10×10^{-10} m,用以隔离上下两个表面的相互作用。整个模型几何结构如图 1 所示。

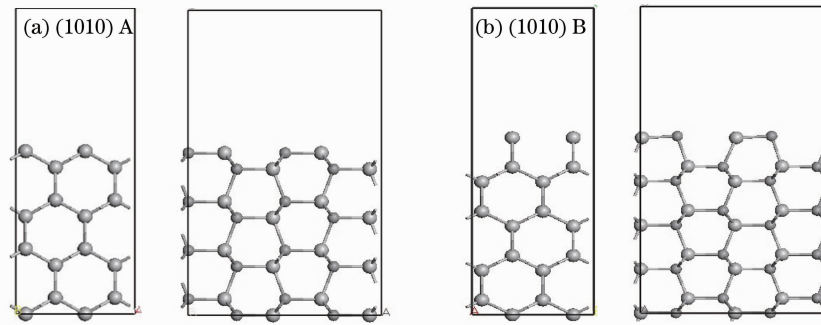


图 1 纤锌矿型 GaAs(1010)理想表面

Fig. 1 Illustration of the ideal Wurtzite GaAs surface

采用由剑桥大学卡文迪西实验室发展出来的量子力学程序 CASTEP^[11]模块对模型进行结构优化计算。CASTEP 基于密度泛函理论(DFT),采用赝势平面波展开法来解 Kohn Sham 方程。整个计算中选用局域密度近似(LDA)来处理交换关联能,交换关联势采用 CA-PZ(Ceperley and Alder-Perdew and Zunger)函数形式,因为 LDA 在表面结构计算中相对于广义梯度近似(GGA)结果更优一些。赝势采用超软赝势来描述电子与离子之间相互作用产生的库仑势能,相对于另一种模守恒赝势,超软赝势的优点是采用平面波基展开电子波函数时,仅需较小的截止能量就能达到很好的收敛效果,而较小的截止能量意味着更低的硬件需求和更高的计算效率。计算中平面波截止能采用 295 eV,对布里渊区的积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法,K 点网格取 $2 \times 3 \times 1$,结构优化的收敛标准为:平均每原子能量变化小于 1.0×10^{-5} ,每个原子上的力小于 3×10^{-8} eV/m,最大位移 10^{-13} m,最大应力为 0.05 GPa。

3 结果和分析

对于理想的 A 面,表面能计算公式可表示为

$$\gamma_{\text{surA0}} = (E_{\text{tot}} - N\mu_{\text{GaAs}}) / 2A, \quad (1)$$

式中 E_{tot} 是模型结构的总能量, μ_{GaAs} 是 WZ 型 GaAs 固体的中平均每 Ga-As 对的化学势, N 模型中所包含的 Ga-As 总对数, A 是表面积。对于本文所构建的模型,可以很容易推导出每个表面的表面能公式。

为了测试所选参数的有效性,同时计算了 WZ 和 ZB 固体结构 GaAs 的结合能,结果表明 ZB 结构比 WZ 结构的结合能低 15.9 meV/atom,这和文献[12]报道的 12 meV/atom 很接近。说明我们所选参数具备有效

性。由于人们对 ZB 结构 GaAs(110) 表面已经做了大量研究,我们也计算了 GaAs(110) 表面,采用不同的平面波截止能对模型做结构优化,将计算结果和文献对比,测试计算的收敛性。结果如表 1 所示。

表 1 不同截止能下 ZB 结构 GaAs(110) 的表面能

Table 1 Surface free energy of Zinc Blende GaAs(110) from different cutoff energies

E_{cut}/eV	$\gamma_0/(10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2)$	$\gamma_{\text{sur}}/(10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2)$
280	82.3	45.0
295	83.1	48.0
330	85.4	51.6

对于 ZB 型 GaAs(110) 的表面能, N. Moll 等^[13]给出的值是 $52 \times 10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2$, W. Liu 等^[14]得到的是 $54.2 \times 10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2$, S. B. Zhang 等^[15]给出 $53.27 \times 10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2$ 。从表 1 中可以看出,截止能的不断提高,表面能也随之增加。当截止能取 330 eV 时所得表面能与文献值最为接近。同时,计算值的收敛性也随着截止能的增加而提高,当截止能取 295 eV 时计算所得的表面能已经具备较好的收敛性。另一方面,由于截止能越高意味着越高的计算量,对硬件要求就越高。所以,截止能取 295 eV 是精确性和消耗计算量之间一个很好的平衡点,以下计算均采用此数值。

表 2 给出计算所得 WZ 结构 GaAs(1010) A、B 面的表面能,其中 ΔE 为弛豫能。定义弛豫能 ΔE 为经过结构优化后表面总能量对于理想表面总能量之差。由于理想表面情况下 GaAs(1010) B 的表面悬挂键数多,理想表面能比 A 面高出近一倍。经过表面弛豫后, B 面的单位面积上的能量大大降低,这来自于表面原子的成键重构。而 A 面的弛豫能相对 B 面较少,弛豫现象不如 B 面明显。从最终得到的表面能还可看出,弛豫之后 A、B 面表面能之差减少,但 A 表面能仍显著低于 B 面,说明经过结构优化之后, A 面依然比 B 面更具稳定性。

表 2 WZ(1010) A 和 B 的表面能

Table 2 Surface free energies of WZ (1010) A and B

	$\gamma_0/(10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2)$	$\Delta E/(10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2)$	$\gamma_{\text{sur}}/(10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2)$
WZ(1010) A	69.8	29.0	40.6
WZ(1010) B	130.1	66.6	63.5

优化后的表面结构图如图 2、3 所示,其中 WZ(1010) A 面弛豫后,只是最顶层的原子有较大位移, As 原子向上抬高, Ga 原子向下压缩,但是没有原子间重构现象出现。但对 WZ(1010) B, 最顶层 As 原子同样向上偏离, Ga 原子向下压缩,同时表面原子间明显形成两种: Ga-Ga 和 As-As 二聚体。邻近的 Ga 和 As 原子两两相互靠近, As-As 之间的距离为 $2.46 \times 10^{-10} \text{ m}$, Ga-Ga 之间距离为 $2.57 \times 10^{-10} \text{ m}$, 此距离接近 WZ 型 GaAs 晶体的平均 Ga-As 键长 $2.430 \times 10^{-10} \text{ m}$, 达到原子间成键距离。新的重构键使表面最顶层原子的悬挂键数目减少。

同时,如图 2 所示,无论是 A 面还是 B 面,表面原子的结构弛豫现象主要集中在最顶两层原子中,其他层原子基本仍保持在纤锌矿结构的理想位置,只进行了少量的位移和键角调整。只需对最顶两层的表面原子的电子云密度进行分析。电子云密度切面图显示, WZ(1010) B 面的表面电荷产生重新分布,相互靠近的 Ga-Ga、As-As 之间电荷密度显著增加,由表面悬挂键形成 Ga-Ga、As-As 键,从而使表面层原子不饱和和键减少,系统的表面能降低。

进一步对比 ZB 结构 GaAs(110) 和 WZ 结构的 GaAs(1010) 表面能(表 1、2), 在相同的计算参数下, WZ (1010) A 表面能比 ZB(110) 低 $7.4 \times 10^{20} \text{ meV}/\text{m}^2$ 。对于 GaAs 来说, ZB(111)、(110) 是 GaAs 的解理面, 悬挂键密度小, 表面能低, 因此在实验中常常取衬底的 ZB(111) 作为纳米线的生长方向, 纳米线的侧表面为 ZB (110)。对于体材料来说, 表面作用对于体材料的影响可以忽略不计, 材料稳定结构取决于内部结合能, 因 ZB 结构 Ga-As 原子对的结合能高于 WZ 结构, ZB 为稳定结构。但对于纳米线结构, 巨大的表面积相对于细小的纳米线内部原子是不可忽略的, 表面能和原子内部结合能共同决定着纳米线的结构。上述计算结果表明, WZ(1010) A 面表面能略低于 ZB(110) 表面能, 表现出更好的稳定性, 因此在生长过程中, WZ 结构完全可以和 ZB 结构相竞争, GaAs 纳米线生长出 WZ 构型或者 ZB, WZ 混合结构是合理的, 这与文献所报道的实验结果相一致。

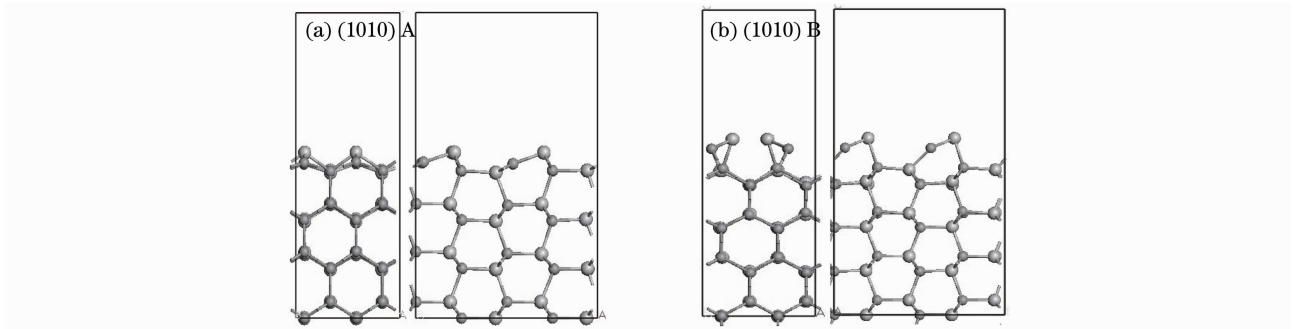


图2 结构优化后的纤锌矿型 GaAs(1010)表面

Fig. 2 Illustration of the relaxation of wurtzite GaAs

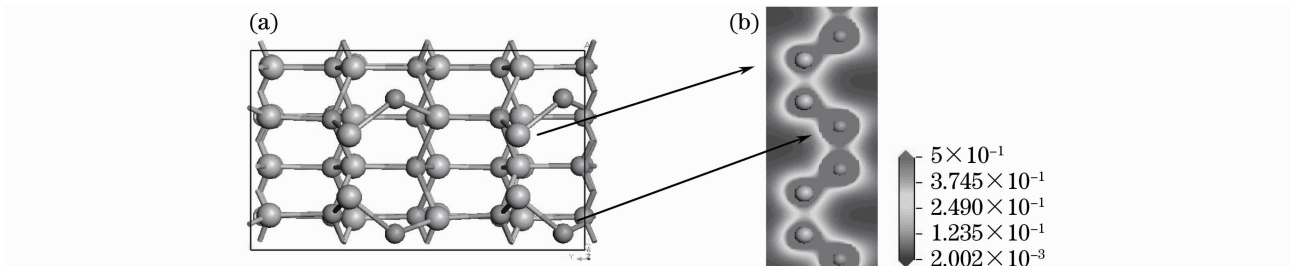


图3 结构优化后的 WZ 型 GaAs(1010)B 表面俯视图。(a) 表面重构二聚体俯视图,(b) 最顶层原子电荷密度俯视图

Fig. 3 Top view of GaAs(1010)B. (a) top view of the surface structure. (b) electronic density of Ga-Ga and As-As dimers

4 结 论

利用第一性原理计算了 WZ 结构的 GaAs(1010)A,B 两种表面弛豫。计算结果表明,对于(1010)A 面只有简单的表面弛豫现象,B 面的弛豫却相对较复杂,有 Ga-Ga、As-As 二聚体形成。这种表面重构现象能极大地降低 B 面的表面能,但是重构后的 B 面表面能仍高于 A 面,A 面比 B 面具有更好的稳定性。这表示在纳米线生长过程中,WZ(1010)A 将更易于出现,具有(1010)B 面的纳米线稳定性较差,在生长过程中将有向 A 面转换的倾向。同时 WZ(1010)A 面比 ZB(110)面具有更低的表面能,说明尽管在体材料上 WZ 结构是不稳定的,但是在 Ga-As 纳米线结构中,WZ 结构的存在具有合理性。

参 考 文 献

- 1 Bazhi Tian, Ping Xie, Thomas J. Kempa *et al.*. Singer-crystalline kinked semiconductor nanowire superstures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**(12): 824~829
- 2 杨青, 丁晔, 戴威等. 半导体纳米线和氧化硅微光纤环型结复合结构激光器[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(3): 03SC08
- 3 王新, 徐敏, 李理等. 硅纳米线光电化学太阳能电池[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(2): 41
- 4 李宝军. 基于纳米线的动态可调折射率传感器和光耦合实验[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(3): 03SC13
- 5 Jingtao Zhou, Huajun Shen, Huihui Zhang *et al.*. Design and fabrication of a compact multimode interference splitter with silicon photonic nanowires[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(11): 1041~1044
- 6 S. O. Mariager, C. B. Sørensen, M. Aagesen *et al.*. Facet structure of GaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(8): 083106
- 7 D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson *et al.*. Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**(24): 245325
- 8 J. C. Harmand, G. Patriarche, N. Péré-Laperne *et al.*. Analysis of vapor-liquid-solid mechanism in Au-assisted GaAs nanowire growth[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(20): 203101
- 9 Z. H. Wu, X. Mei, D. Kim *et al.*. Growth, branching, and kinking of molecular-beam epitaxial <110> GaAs nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(16): 3368~3370

- 10 R. Leitsmann, F. Bechstedt. Surface influence on stability and structure of hexagon-shaped III-V semiconductor nanorods [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(6): 063528
- 11 M. D. Segall, Philip J. D. Lindan, M. J. Probert *et al.*. First-principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J. Phys.*, 2002, **14**(11): 2717~2744
- 12 Chin Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen *et al.*. Zunger, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(16): 10086~10097
- 13 N. Moll, A. Kley, E. Pehlke *et al.*. GaAs equilibrium crystal shape from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(12): 8844~8855
- 14 W. Liu, W. T. Zheng, Q. Jiang. First-principles study of the surface energy and work function of III-V semiconductor compounds[J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(23): 235322
- 15 S. B. Zhang, Suhuai Wei. Surface energy and the common dangling bond rule for semiconductors[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(8): 086102