

نانوسیم های GaP شکاف باند مستقیم پیش بینی شده با اولین اصول

نانوسیم GaP یک ماده بالقوه برای دستگاه های جدید است که کاربردهای اپتیکال و الکترونیکی می توانند باهم ادغام شوند، از تعدادی از محدودیتها رنج می برد زیرا شکاف باند غیرمستقیم را نشان می دهد. با استفاده از محاسبات اولین اصول ما نشان می دهیم که به خاطر اثرات محدود کردن، شکاف باند نه تنها زمانیکه به شکل یک نانوسیم است بزرگ می شود، بلکه می تواند تنها با کاهش چند نانومتری قطر نانوسیم به یک نانوسیم نیم رسانای شکاف باند مستقیم تبدیل شود. این تبدیل به یک شکاف باند مستقیم برای نانوسیم های GaP با جهت [111] روی دهد ولی نه برای نانوسیم های GaP با جهت [110]. اثرات وضعیتهای سطح که می تواند شکاف باند را تغییر دهد با اشباع هیدروژن و لایه سرپوش اکسید بر روی سطح نانومتر GaP مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند در حالیکه هیدروژن یک غیرفعال کننده کامل است، پیوندناجور Ga_2O_3GaP پیوند باند رسانش کوچکی را نشان می دهد ولی نانوسیم های GaP با جهت [111] باند شکاف مستقیم را نگه می دارد.

1. مقدمه

نانوسیم های نیمه رسانای III-V به خاطر کاربرد باقوه شان در وسایل فتوالکترونیک و مدارهای فوتونی به شدت مورد مطالعه قرار گرفته اند. فسفیدگالیوم تعداد زیادی از اشکال مقیاس نانوی مختلف را نشان می دهد، و در بین کاربردهای مختلفجالب می توان کاربرد آن برای دستگاههای ریز اپتیکال را نام برد. همچنانکه نانوسیم های فسفید گالیوم جدیداً گزارش شده با قطرهای نانومتر می توانند با فنون خیلی ساده بدست آیند، که آنها را به واحدهای ساختمانی مفیدی برای ساختن دستگاه های نانو بدل می کند. با اینحال، فسفیدگالیوم یک شکاف باند 2.26 eV غیرمستقیم را نشان می دهد، که آن را برای کاربردهای اپتیکال سودمند نمی کند. تولید نور تنها

می تواند بوسیله اکسایتون هایی با دوپانت های ایزوالکترونیک تحت فشار تک محوری، فشار هیدرواستاتیک یا کمپرس شوک روی دهد. هیچ شواهدی در دست نیست که ترکیبات III-V دارای ساختار نانوحداقل باند رسانش را در مقایسه با انواع حجیم آن تغییر می دهند، ولی بزرگ شدن شکاف باند، به خاطر اثرات محدود کردن مشاهده می شود. معهدا پیش بینی شده است که عیوب گسترده مانند سوپرشبکه های در حال جفت شدن، نیم رساناهای در ترکیب با روی شکاف باند غیرمستقیم را به گونه های مستقیم تبدیل می کنند. همین اواخر نشان داده شده است که سوپرشبکه های در حال جفت شدن می توانند در نانوسیم های InP با کنترل شکل نانوسیم تحت کنترل قرار بگیرند. اگر بتواند به یک نیم رسانای شکاف باند غیرمستقیم گسترش یابد آنرا به ماده شکاف باند مستقیم تبدیل می کند. با اینحال یک تبدیل از شکاف باند غیرمستقیم حجیم به فرم مستقیم نانو، تنها به خاطر تأثیرات نانو، تا حال در ساختارهای نانو III-V مشاهده نشده است.

مسأله مهم در به دست آوردن ویژگیهای الکتونیک در نیم رساناها در مقیاس نانو اینست که معمولا از نظر تجربی تعیین ساختار سطح ماده نانو دشوار است. به منظور جلوگیری از تأثیرات سطح نشان داده شده است که یک لایه اکسید سرپوش، معمولا پوشش Ga_2O_3 ، اجازه پدید آمدن یک نانوسیم GaP داخلی با ساختار بسیار کریستالی را می دهد. در واقع ساختارهای نانو GaP یا Ga_2O_3 می توانند به یکدیگر تبدیل شوند. نانوسیم های GaP می توانند از Ga_2O_3 ساخته شوند، و نیز کریستال های نانو Ga_2O_3 می توانند از نانو کریستالهای GaP بدست آیند. لایه های بیرونی Ga_2O_3 می توانند به عنوان لایه سرپوش محافظ برای نانوسسیم های GaP عمل کنند، که اجازه استفاده از ساختار Ga_2O_3/GaP برای دستگاه های نانو در دماهای بالا را فراهم می آورد. آنچه تاکنون خیلی واضح نیست آرایش اتمی بین سطح مشترک دو ساختار می باشد، پیامد ساختار الکترونی به خاطر اکسید بر روی سطح نانوسیم GaP چیست، و تأثیرات محدود کردن چطور ویژگیهای الکترونی نانوسیم های باریک را تغییر می دهد. شبیه سازی های نظری معمولا از هیدروژن ها به عنوان مکانیزم غیرفعالسازی برای جلوگیری از پیوندهای اضافی سطح استفاده می کنند، درحالیکه از لحاظ تجربی غیرفعالسازی هیدروژن عملی نیست، ولی رفتار سطح با اسیدها به طور قابل توجهی شدت فوتولومینسنس را افزایش می دهد.

در این تحقیق، استفاده از اولین محاسبات اصول، نشان داده می شود که شکاف باند GaP حجیم غیرمستقیم می تواند، تنها با کاهش قطر نانوسیم به نانومترهای کم، به نیم رسانای شکاف باند مستقیم تبدیل شود. اثرات

اشباع سطح با هیدروژن یا یک لایه سرپوش اکسید نیز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که هیدروژن غیرفعال کننده کاملی است، و $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaP}$ نمایانگر یک شکاف رسانش کوچک است، ولی هر دو نانوسیم های ناشی از شکاف باند مستقیم را نگه می دارند.

2. روش

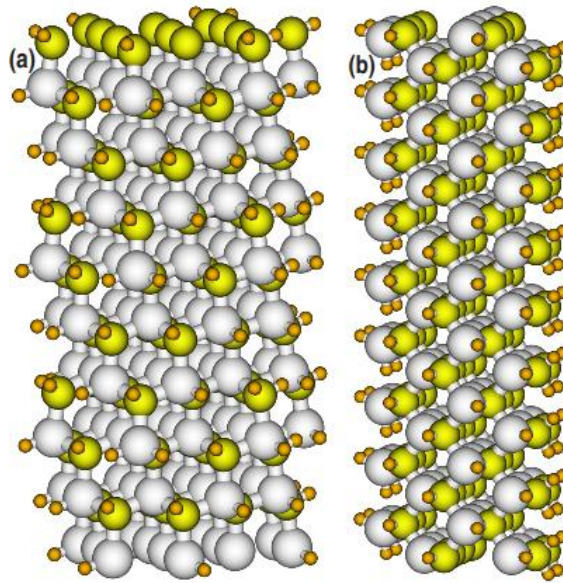
محاسبات انرژی کل با نظریه تابعی چگالی (DFT) در تقریب تعمیم داده شده چگالی (GGA) (ارجاع 21) برای پتانسیل همبستگی تبادل محاسبه شدند، در حالیکه فعل و انفعالات الکترون-یون با شبه پتانسیل های کاملا جداشدنی ترولیر-مارتینز با در نظر گرفتن نرمهای *ab initio* به شکل کلینمن - بایلندر توصیف شدند. انرژی کل با محاسبات کاملا با حل معادله های کوهن - شان (KS) استاندارد بدست آمده است. اوربیتالهای KS با استفاده از ترکیب خطی اوربیتالهای شبه اتمی عددی گسترش یافته، در یک کد SIESTA اجرا شد. در تمام محاسبات یک مجموعه مبنا با کیفیت دابل زتای والانس دوتایی با کارکرد پلاریزه کردن افزایش یافتند نشان داده شده است باند والانس و انرژی های پیوند برای سیستم های Ga_2O_3 و GaP دوباره بازتولید می کنند. این نتایج در مقایسه با اولین اصول و نتایج تجربی دیگر مقایسه شده اند. برای تضمین یک توصیف خوب از چگالی شارژ، یک برش 170 Ry برای ادغام مورد استفاده قرار گرفت تا چگالی شارژ در فضای واقعی را به تصویر بکشد و عوامل ماتریکس همیلتونیون را محاسبه کند.

به خوبی می دانیم که محاسبات DFT استاندارد شکافهای باند را، به خاطر موقعیت پایین تر برای انرژی های باند رسانش تخمین می زنند. از آنجا که ما در اینجا به پراکندگی های انرژی باندهای رسانش علاقه مندیم، ممکن است یک تصحیح یک شکاف باند به منظور جلوگیری از هر فعل و انفعال ساختگی که می تواند انرژی باند رسانش را تغییر دهد لازم باشد. برای توصیف صحیح جایگاههای خالی ما همچنین از طرحواره تصحیح خود-واکنشی (SIC) استفاده کردیم، که پارامترهای تبادل صحیح تری نسبت به GGA تولید می کند. رویکرد SIC که در کد SIESTA اجرا شده، به منظور تأیید نتایج اصلی در برخی ساختارها به کار رفته است، به خصوص در آنهایی که می خواهیم باندهای اشغال شده را توصیف کنیم.

دو نوع سیم های نانو در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفته اند. یکی در طول جهت تنظیم شده (که در اینجا جهت Z نامیده می شود)، با استفاده از رویکرد سوپرپیل، که در آن طول تناوب در طول جهت z، $a/3$ ، که a پارامتر شبکه حجیم است. این سیمهای باجهت [111] ساختار کریستالی را با شش صفحه {110} نشان می دهند که سطح متقاطع شش ضلعی بر روی صفحات xy را شکل می دهند. نوع دیگر نانویم در طول جهت [110] تنظیم شده است، جایی که طول تناوب $a/2$ است. تمام این اشکال هندسی تا وقتی نیروهای باقی مانده کمتر از $0.005 \text{ eV}/\text{\AA}$ باشند بهینه می شوند. منطقه بریلوئین با استفاده از بیش از 5 نقاط k در طول محورهای نانو نمونه برداری شد. باند GaP حجیم با استفاده از تقریب GGA-DFT استاندارد بدست آمده که شکاف باند مستقیم 2.00 eV و گونه غیرمستقیم 1.70 eV می دهد، درحالیکه با در پیش گرفتن رویکرد SIC به ترتیب 2.44 eV و 2.17 eV را به دست می آوریم. می دانیم که DFT استاندارد همیشه شکاف های انرژی کوچکتری حاصل می آورد، با اینحال، SIC این ارزش را بهبود داده آن را از نظر تجربی به ترتیب به 2.78 eV و 2.26 eV برای شکاف باند غیرمستقیم و مستقیم نزدیک می کند.

3. بحث و نتایج

به منظور به دست آوردن ویژگیهای الکترونیکی نانوسیم GaP بدون هرگونه تأثیر سطح، به خاطر حضور باندهای معلق یا خطاهای سطح، ما ابتدا سطح نانوسیم را با اتمهای هیدروژن اشباع می کنیم به طریقی که اتمهای Ga و P مختصات چهارگانه داشته باشند. نانوسیمهای GaP با اتمهای هیدروژن غیرفعال شده ساختار کریستالی را همچنانکه در شکل 1 می بینیم نشان می دهند، و آنها هیچ سطح انرژی درون یا اطراف شکاف باند نشان نمی دهند به طور مشابه همانطور که پیشتر برای نانوسیم های InP گزارش کردیم. محاسبات با غیرفعال کردن سطح واقعی تر با Ga_2O_3 بعداً مورد بحث قرار خواهد گرفت. در ابتدا ما تنها به ساختار الکترونیکی نانوسیم های GaP آغازین به عنوان کارکرد قطرهایشان علاقه مندیم. ما اشکال هندسی چهار نانوسیم که در طول جهت [111] قرار گرفته را بهبود بخشیدیم (شکل 1(a)) با قطرهای 1.2، 1.7، 2.2، و 2.6 نانومتر در یک سوپرپیل که به ترتیب شامل 68، 116، 176، و 239 اتم می شوند. همچنین دو نانوسیم را که در طول جهت [110] قرار دارد را با قطرهای 0.8 و 1.5 نانومتر که به ترتیب شامل 14 و 40 اتم بودند را مورد بررسی قرار دادیم.

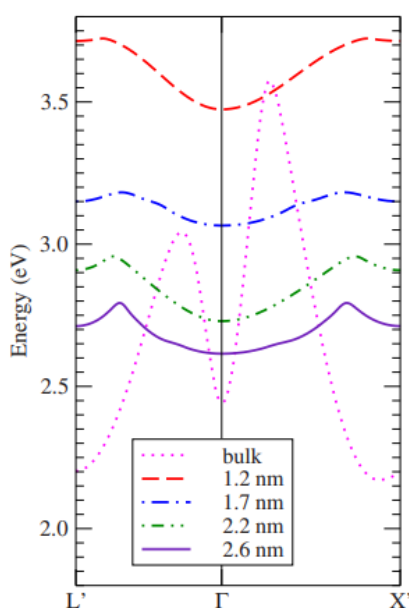


شکل 1 (کالر آنالین) ساختار نانوسیم های قرار گرفته در طول جهات (a) [111] و (b) [110]. بزرگترین توپها، توپهای متوسط و کوچکتر به ترتیب اتمهای Ga، P، و H را نشان می دهند.

یکی از اولین پاسخ ها به اثرات محدود کردن در نانوسیم ها اینست که شکاف باند با توجه به شکاف باند حجیم بزرگ می شود، تأثیر جدیدی که انتقال از یک شکاف باند غیرمستقیم حجیم به گونه مستقیم نانوسیم می باشد همانطور که در زیر توضیح خواهیم داد. در شکل 2 ما زیر باند رسانش (CBM) را برای چهار نانوسیم GaP که در طول جهت [111] با قطرهای مختلف قرار دارد، درحالیکه مرجع برای باند والانش بالا (VBM) در صفر نگه داشته شد. خط نقطه چین پشتی نتیجه CBM حجیم است. به منظور تضمین اینکه شکافهای باند کاهش یافته بدست آمده در محاسبات DFT استاندارد بر انرژی های پراکندگی اثر نمی گذارد، نتایج ارائه شده در این شکل با استفاده از طرحواره GGA-SIC بدست آمد، همانطور که در بخش II توصیف شد، صحیح تر اینست که شکافهای باند را محاسبه کنیم. پراکندگی های انرژی برای محاسبات درحالیکه هیچ خودواکنشی در کار نیست خیلی مشابه آنهایی است که در شکل 2 ارائه شدند تنها شکاف باندهایی کاهش داده می شوند همانطور که با نتایج به دست آمده با استفاده از طرحواره SIC مقایسه شدند.

از روی شکل 2 گفتیم که برای نوع حجیم، همانطور که انتظار داشتیم، بخشی از T-L و باندهای T-L دارای انرژی پایین تری نسبت به نقطه T هستند. از سوی دیگر برای نانوسیم هایی که در طول جهت [111] قرار دارند T-L' و T-X' همیشه در انرژی بالاتر از نقطه T هستند. برای نانوسیم ها با جهت [111] نقطه L' سه

مرتبۀ کوتاهتر از نقطه L اولین منطقه بریلوئین حجیم است (از آنجا که قدرمطلق محور دوسویه کوچکتر نانوسیم در طول جهت 2Z است در حالیکه جهت [111] حجم این قدر مطلق a است). نقطه X' از نانوسیم همچنین به این اولین منطقه بریلوئین حجیم تعلق ندارد، بلکه در طول صفحه XY به شدت محدود شده (که در آن خم شدن بستگی به قطر نانوسیم دارد) و در طول جهت Z خم می شود. در این راه پراکندگی تقریباً متقارن در شکل 2 مشاهده شده بخاطر پراکندگی به خاطر پراکندگی عمدتاً توسط خم شدن در طول T-L' (یا جهت Z) هدایت شده است. برای تمام نانوسیم های قرارگرفته در طول جهت [111] در اینجا مطالعه شد شکاف باند مستقیم است، و تفاوت شکاف باند انرژی بین گونه مستقیم و غیرمستقیم از تابع ساده قطر نانوسیم پیروی نمی کند. بنابراین، ما نمی توانیم دقیقاً پیش بینی کنیم که برای کدام قطر انتقال به گونه غیرمستقیم اتفاق خواهد افتاد زیرا در فاز حجم است، ولی با یک پیش بینی خطی ساده ما مشاهده می کنیم که این انتقال برای قطرهایی بزرگتر از 4 نانومتر روی خواهد داد.



شکل 2. (کالر آنلاین) پراکندگی های انرژی در CBM برای نانوسیم هایی با قطرهای مختلف در طول

جهت [111] قرار دارد. همچنین پراکندگی حجیم (خط نقطه چین) شامل شده است. این انرژی ها با توجه به

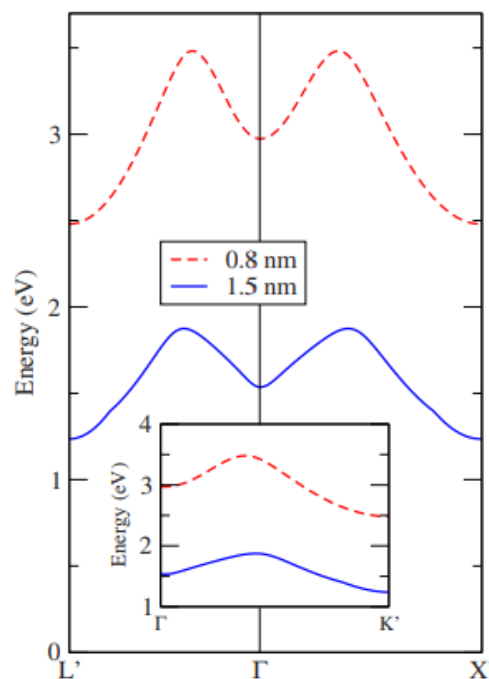
VBM می باشند. این نتایج با استفاده از SIC بدست آمده است.

اگر نانوسیم GaP در طول جهت [110] قرار گرفته باشد شکاف باند انرژی همیشه غیرمستقیم است. همچنانکه

از شکل 3 می توانیم ببینیم، L' و X' خم شده همیشه در سطح انرژی پایین تر از نقطه T هستند. به خاطر

خمش ها هر دوی نقاط L' و X' به یک اندازه انرژی دارند. همچنین مشاهده می کنیم که در طول محور نانوسیم (جهت [110] یا T-K') همچنانکه در مجموعه شکل 3 نشان داده شده است، شکافهای باند نانوسیم نیز غیرمستقیم هستند.

همچنانکه پیش تر گزارش کردیم نانوسیم های غیراثرناپذیر، به خاطر باندهای معلق غیراشباع سطح، سطوح انرژی را درون شکاف باند نشان می دهند. به منظور درک اثرات ساختار الکترونیک، به ویژه در شکاف مستقیم / غیرمستقیم انتقال، به مطالعه ویژگیهای اکسید بیرونی روی سطح نانوسیم GaP با جهت گیری [111] می پردازیم. ما از یک نانوسیم کاملاً غیرفعال شده با هیدروژن (سیم ایده آل بدون پیوندهای معلق) شروع می کنیم، سپس شروع به تغییر اتمهای H با O کردیم. با فرض اینکه منبعی از مولکولهای O_2 و H_2 داریم، می توانیم انرژی تشکیل را برای هر اتم اکسیژن اضافی با محاسبه تعداد m از کسپین های اتم بدست آوریم که از ذخیره O_2 گرفته شده و تعداد n از هیدروژن های اتمی که از سطح نانوسیم به ذخیره H_2 برده شده به دست می آوریم.



شکل 3. (کالر آنلاین) پراکندگی های انرژی در CBM برای نانوسیم های قرار گرفته در طول جهت [110] برای دو قطر. مجموعه داخلی پراکندگی در طول جهت نانوسیم است.

$$\Delta E_F = E_{nw+mO-nH} - E_{nw} - m\mu_O + n\mu_H,$$

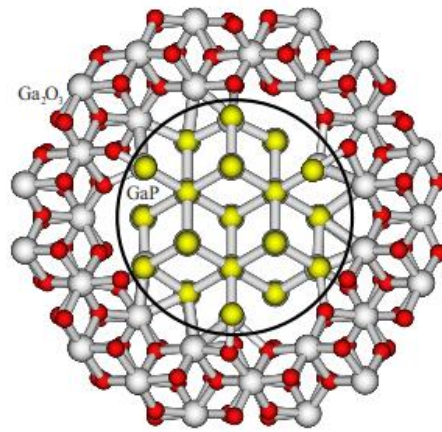
در حالیکه انرژی کل نانوسیم ... می باشد، که m اکسیژنهایی هستند که اضافه شده اند و n هیدروژنهایی هستند که برداشته شده اند. E_{nw} کل انرژی نانوسیم غیرفعال شده هیدروژنی و μ_O و μ_H به ترتیب پتانسیل های شیمیایی اکسیژن و هیدروژن اتمی هستند. این پتانسیل های شیمیایی به ترتیب به عنوان انرژی که اتم از ذخیره مولکولهای O_2 و H_2 می گیرد محاسبه شده اند. اگر $E[O_2]$ و $E[H_2]$ انرژی های حالت های پایه مولکولهای O_2 و H_2 باشند، ... و ... به ترتیب پتانسیل های شیمیایی می باشند. حالت پایه برای مولکول O_2 حالت سه تایی چرخشی است. ما انرژی تشکیل را برای اتم O در سطح نانوسیم GaP با جهت گیری [111] محاسبه می کنیم. نتایج در جدول 1 خلاصه شده اند. اگرچه اغلب این انرژی های تشکیل به ازای هر اتم O جذب شده منفی می باشند، انتظار یک فرآیند اکسیداسیون شیمیایی در نانوسیم های GaP نمی رود. یعنی از آنجاکه انرژی پیوندی محاسبه شده به ازای هر اتم برای مولکول O_2 ، -2.93 eV است. بنابراین اکسیداسیون تنها در دماهای بالا می تواند روی دهد. به طور تجربی مشاهده شده است که اکسیداسیون نانوکریستالهای GaP برای دماهای بالاتر از 400 درجه سانتی گراد رخ می دهد، و می دانیم که برای GaP حجیم، اکسیداسیون کامل شده برای دماهای بالاتر از 800 درجه سانتی گراد روی می دهند. همچنانکه انرژی های تشکیل محاسبه شده ما ما برای اکسیژن ها از نانوسیم های غیرفعال شده هیدروژن شروع می شود، انتظار می رود که اکسیداسیون نانوسیم های GaP غیرواکنش ناپذیر انرژی های تشکیل پایین تری را نشان می دهد.

جدول 1. انرژی های تشکیل (به ولت الکترون) و طول پیوند (به انگستروم) از O جذب شده در سطح نانوسیم

GaP با جهت [111].

Structure	Ga—O—P	Ga—O—Ga	Ga=O	P=O	P—O
ΔE_F	-1.05	-0.56	-0.49	0.05	-0.02
Bond length	1.90/1.52	1.93	1.72	1.54	1.59

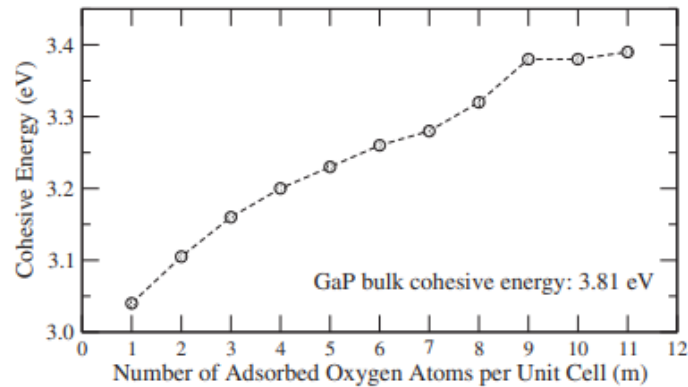
همچنین جالب است مشاهده کنیم از این انرژی های تشکیل در مقایسه با آنهایی که برای نانوسیم های InP بدست آمد کوچکتر هستند. بنابراین اکسیداسیون در نانوسیم های InP راحت از نانوسیم های GaP روی می دهد.



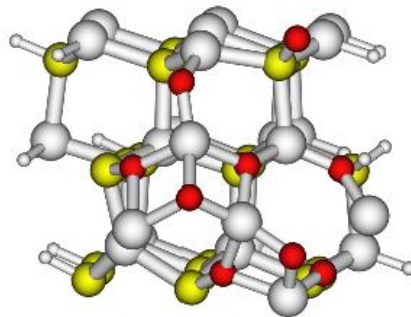
شکل 4. (کالر آنلاین) ارائه طرحواره ای از لایه Ga_2O_3 بر روی سطح نانوسیم GaP با جهت [111]. بزرگترین توپها، توپهای متوسط و کوچکتر به ترتیب نمایانگر اتمهای Ga، P، O می باشند.

طول پیوند (b) اکسیژن ها زمانیکه روی سطح نانوسیم های GaP جذب می شوند سه پیوند خانوادگی را نشان می دهند: (i) پیوند تک $\text{Ga}-\text{O}$ ، $\text{Ab} \sim 1.9$ ؛ (ii) پیوند تک $\text{P}-\text{O}$ ، $\text{Ab} \sim 1.5$ ؛ پیوند مضاعف $\text{Ga}=\text{O}$ ، $\text{Ab} \sim 1.7$. طول پیوند تک $\text{Ga}-\text{O}$ در طیف فاز BGa_2O_3 محاسبه شده ما، $1.87 \text{ \AA}-2.11 \text{ \AA}$ باشد. و طول پیوند $\text{P}-\text{O}$ نزدیک به طول پیوند متوسط گروه PO_4 ، 1.54 \AA است. ساختار برای بیشتر اتمهای O روی سطح نانوسیم GaP بعدا بحث خواهد شد.

بعد، سع یم کنیم اثرات ساختار الکترونی نانوسیم GaP با جهت [111] را به خاطر لایه سرپوش اکسید بدست آوریم (شکل 4). به منظور درک مرحله به مرحله اینکه اکسید چطور به سطح نانوسیم GaP متصل می شود، یکی یکی تعداد اتمهای کسین و گالیوم را روی سطح نانوسیم GaP اضافه می کنیم، و انرژی همچسبی و ساختار الکترونی را محاسبه می کنیم. انرژی همچسبی همچنانکه تفاوت انرژی بین گونه های اتمی تغییر می کند محاسبه شده است (مجموع انرژی های اتمی Ga، P، O به تنهایی) و نانوسیم GaP با m اکسیژن جذب شده روی سطح. همانطورکه از شکل 5 می بینیم این سیستم همچنانکه تعداد اکسیژن ها m افزایش می یابد باثبات تر می شود، و به ارزشی حدود 3.4 eV می رسد.



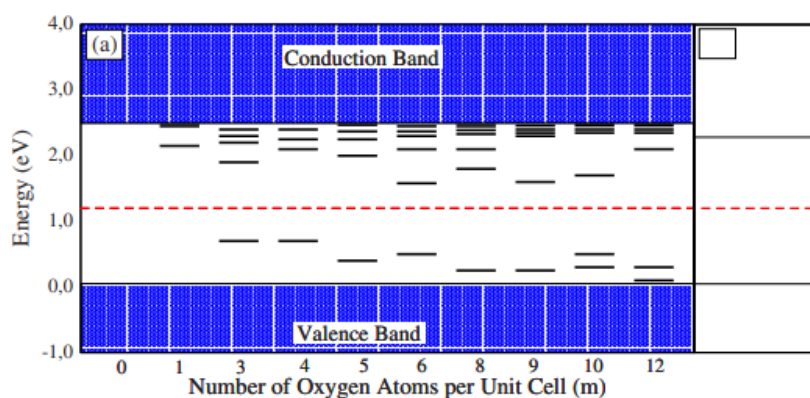
شکل 5. انرژی همچسبی به عنوان تابع تعداد اتمهای O جذب شده روی سطح نانوسیم GaP به ازای هر پیل واحد.



شکل 6. ارائه شماتیک برای یک نانوسیم GaP در یک مرحله درحالیکه لایه سرپوش اکسید روی سطحی از نانوسیم تشکیل می شود. این آرایش برای $m=9$ از شکل 5 می باشد. ارائه اتم همانند شکل 4 می باشد. برای نانوسیم GaP اشباع شده با هیدروژن انرژی همچسبی 3.02 eV و انرژی همچسبی GaP حجی 3.81 eV می باشد. برقراری ثبات ممکن است با تشکیل یک ساختار که به ساختار $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{B}$ نزدیک می شود درک شود، همانطور که در شکل 6 می توانیم ببینیم، ولی اکسید یک ساختار غیربلوری را نشان می دهد. برای فاز کریستال B فرد می تواند زوایای پیوند را به دو طبق برای هرگونه تقسیم کند. $\text{O} - \text{Ga}_I - \text{O}$: 118° - 108° درجه، $\text{O} - \text{Ga}_{II} - \text{O}$: $81^\circ - 103^\circ$ درجه، $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$ (چهاروجهی): $112^\circ - 123^\circ$ درجه و $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$ (هشت وجهی): $94^\circ - 103^\circ$ درجه. ساختار لایه اکسید گالیوم استوکیومتری Ga_2O_3 را حفظ می کند، ولی فاز B کریستالی نیت، زیرا زوایای پیوند تقریباً به طور پیوسته از 88° تا 135° درجه برای $\text{Ga} - \text{O} - \text{Ga}$ و 81° تا 124° درجه برای $\text{O} - \text{Ga} - \text{O}$ متغیر است طول پیوند $\text{Ga} - \text{O}$ برای لایه اکسید نیز تقریباً به فاز کریستال B نزدیک است. ما ساختار کریستالی $\text{B} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ را محاسبه کرده، پنج خانواده طول

پیوند که از 1.87 \AA تا 2.11 \AA متغیر بود، که از دو نوع اتم Ga و سه نوع اتم O می آید، که در راستای کار سلار است. برای لایه سرپوش اکسید ما دهها طول پیوند مختلف را به دست می آوریم که از 1.81 \AA تا 2.13 متغیر بود. بنابراین، آنچه بر روی سطح نانوسیم شکل می گیرد یک ساختار اکسید غیربلوری نزدیک به اتمهای O و Ga که به ترتیب مختصات چهارتایی و شش تایی از ساختار کریستالی $B-Ga_2O_3$ می باشد. این نتیجه در راستای آزمایشات به دست آمده از لایه های اکسید Ga_2O_3 بیرونی چندکریستالی یا غیربلوری می باشد.

اکنون به ساختار الکترونی برمی گردیم زمانی که اکسیژن های اتمی روی سطح نانوسیم GaP جذب می شوند. همچنین می خواهیم تأثیر یک لایه سرپوش اکسید را بر روی ساختار الکترونی نانوسیم های GaP با جهت [111] درک کنیم. حضور اتمهای O بر روی سطح نانوسیم GaP سطوح اشغال شده یا خالی درون شکاف باند را معرفی می کند. زمانیکه O با دو اتم Ga، یا بین یک اتم Ga و یک اتم P پیوند برقرار می کند یا پیوند یگانه یا دوگانه با اتمهای P برقرار می کند سطوح اشغال نشده درون شکاف باند نانوسیم را معرفی می کند. در غیراینصورت زمانیکه O پیوند یگانه یا دوگانه با اتمهای Ga برقرار می کند، یک سطح اشغال شده در شکاف باند پدیدار می گردد. این سطح عدم خلوص O شدیداً برای تمام سیستم های شرح داده شده در بالا محدود می شود. از طریق افزایش تعداد اتمهای O بر روی سطح نانوسیم GaP با جهت [111]، که سیستم را باثبات تر می کند، سطوح اکسیژن به سمت باند والانس (برای سطوح اشغال شده) یا به سمت باند رسانش (برای سطوح اشغال نشده) حرکت می کنند.



شکل 7. ارائه شماتیک از ساختار باند اطراف شکاف باند برای نانوسیم های GaP با m اتم O که در سطح جذب

شده اند. $m=O$

برای نانوسیم غیر فعال شده H می باشد. (b) نمودار شماتیک ساختار باند برای لایه سرپوش Ga_2O_3 بر روی نانوسیم GaP. خط فاصله های افقی راهنمایی برای جدا کردن جایگاههای اشغال شده از اشغال نشده می باشد. ارائه شماتیک از ساختار الکترونی برای بسیاری از آرایش ها با تعداد مختلف اتم O در شکل (a) 7 نشان داده شده است. در سمت چپ این شکل، برای $m=O$ شکاف باند برای یک نانوسیم GaP اشباع هیدروژنی است، زمانیکه هیچ سطح سطحی درون شکاف باند به نظر نمی رسد. ما از این شکل مشاهده می کنیم، اگرچه سطح انرژی هایی درون شکاف باند برای تمام آرایش ها وجود دارند، سطوح اشغال شده، همچنانکه تعداد اکسیژن های m افزایش می یابند، به باند والانس نزدیک می شوند. در غیراینصورت سطوح خالی اطراف باند رسانش GaP، که از تشکیل لایه سرپوش اکسید می آید، باند تشکیل می دهند. همچنانکه به طور سیستماتیک در شکل (a) 7 نشان داده شده است پیوند باند رسانش به خاطر پیوندناجور $Ga_2O_3GaP/$ در حدود $0.2 eV$ رخ می دهد. این نتیجه می تواند افزایش نمایی مشاهده شده در نانوسیم های پوسته هسته $Ga_2O_3GaP/$ نوع n را توضیح دهد، که پایین آوردن مانع برای الکترون ها خواهد بود زیرا الکترونها از GaP هسته به لایه Ga_2O_3 انتقال خواهند یافت. این واقعیت که نانوسیم های GaP با جهت [111] یک شکاف باند مستقیم را نشان می دهند که قطرها تنها چند نانومتر هستند، و $CBM Ga_2O_3$ اکسید در نقطه T واقع است، این سیستم $Ga_2O_3GaP/$ پوسته-هسته با ساختار نانو را به یک ساختار بالقوه برای کاربردهای خاص بدل می کند.

به طور خلاصه محاسبات ما نشان می دهند که شکاف باند نانوسیم های GaP، با توجه به شکاف باند غیرمستقیم حجیم بزرگ می شوند، می توانند به یک شکاف باند مستقیم تبدیل شوند، زمانیکه قطرهاشان در طیف نانومترهای کمی است. طبق نتایج ما، این تبدیل به یک شکاف باند مستقیم عمدتاً به خاطر اثرات محدود کردن است و برای نانومترهایی که در طول جهت [111] قرار دارند رخ می دهد. برای نانومترهای جهت دار [110] شکاف باند همیشه غیرمستقیم است. این نتایج همچنین نشان می دهند که تشکیل لایه های اکسید روی سطح نانوسیم های GaP با جهت [111] یک فرآیند پایدار است و پیوند باند رسانش کوچکی را به خاطر اتصال ناجور $Ga_2O_3GaP/$ ایجاد می کند، که نانوسیم های شکاف باند مستقیم را نگه می دارد.

References

- 1 M. Gudiksen, L. Lauhon, J. Wang, D. Smith, and C. Lieber, *Nature London* 415, 617 2002.
- 2 H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, and W. E. Buhro, *Nature Mater.* 2, 517 2003.
- 3 J. Bao, D. C. Bell, F. Capasso, J. B. Wagner, T. Martensson, J. Tragardh, and L. Samuelson, *Nano Lett.* 8, 836 2008.
- 4 C. Tang, S. Fan, M. L. de la Chapelle, H. Dang, and P. Li, *Adv. Mater. Weinheim, Ger.* 12, 1346 2000.
- 5 H. W. Seo, S. Y. Bae, J. Park, H. Yang, M. Kang, S. Kim, J. C. Park, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3752 2003.
- 6 K. A. Dick, K. Deppert, M. W. Larsson, T. Martensson, W. Seifert, L. R. Wallenberg, and L. Samuelson, *Nature Mater.* 3, 380 2004.
- 7 B. D. Liu, Y. Bando, C. C. Tang, D. Golberg, R. G. Xie, and T. Sekiguchi, *Appl. Phys. Lett.* 86, 083107 2005.
- 8 B. K. Kim, J. J. Kim, J.-O. Lee, K. J. Kong, H. J. Seo, and C. J. Lee, *Phys. Rev. B* 71, 153313 2005.
- 9 Z. Gu, M. P. Paranthaman, and Z. Pan, *Cryst. Growth Des.* 9, 525 2009.
- 10R. G. Humphreys, U. Rossler, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* 18, 5590 1978.
- 11B. Gil, M. Baj, J. Camassel, H. Mathieu, C. Benoit à la Guillaume, N. Mestres, and J. Pascual, *Phys. Rev. B* 29, 3398 1984.
- 12P. Grivickas, M. D. McCluskey, and Y. M. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* 92, 142104 2008.
- 13T. M. Schmidt, R. H. Miwa, P. Venezuela, and A. Fazio, *Phys. Rev. B* 72, 193404 2005.
- 14Z. Ikonić, G. P. Srivastava, and J. C. Inkson, *Phys. Rev. B* 48, 17181 1993.
- 15R. E. Algra, M. A. Verheijen, M. T. Borgström, L. F. Feiner, G. Immink, W. J. P. van Enckevort, E. Vlieg, and E. P. A. M. Bakkers, *Nature London* 456, 369 2008.
- 16B.-K. Kim, H. Oh, E.-K. Jeon, S.-R. Kim, J.-R. Kim, J.-J. Kim, J.-O. Lee, and C. J. Lee, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 85, 255 2006.
- 17B. D. Liu, Y. Bando, C. C. Tang, and F. F. Xu, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 80, 1585 2005.
- 18W. S. Shi, Y. F. Zheng, N. Wang, C. S. Lee, and S. T. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 1115 2001.
- 19S. Gao, Y. Zhu, and X. Tian, *Inorg. Chem.* 42, 5442 2003.
- 20M. Mattila, T. Hakkarainen, H. Lipsanen, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, *Appl. Phys. Lett.* 90, 033101 2007.
- 21J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 1996.
- 22N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 1991.
- 23L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425 1982.
- 24J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 2002.
- 25A. Höglund, C. W. M. Castleton, and S. Mirbt, *Phys. Rev. B* 72, 195213 2005.
- 26H. He, R. Orlando, M. A. Blanco, R. Pandey, E. Amzallag, I. Baraille, and M. Rérat, *Phys. Rev. B* 74, 195123 2006.
- 27A. Filippetti and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* 67, 125109 2003.
- 28T. M. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* 89, 123117 2006.
- 29S. Geller, *J. Chem. Phys.* 33, 676 1960.