



*Instytut Fizyki  
Polskiej Akademii Nauk*

***Badanie struktury  
krystalicznej, elektronowej  
i własności magnetycznych  
nanodrutów ze związków  
półprzewodnikowych III-V***

***Marta Anna Galicka***

***Praca doktorska wykonana  
w Zespole Modelowania Nanostruktur  
pod kierunkiem  
prof. dr hab. Perły Kacman***

***Warszawa 2012***

*Dziękuję Pani **prof. dr hab. Perle Kacman** za opiekę, zainteresowanie mnie tematyką nanodrutów oraz dzielenie się swoją wiedzą, ogromne pokłady cierpliwości, wyrozumiałość, wsparcie w chwilach zwątpienia.*

*Dziękuję Panu **prof. nzw. dr hab. Ryszardowi Buczko** za zapoznanie mnie z wykorzystywanymi metodami obliczeniowymi, wiele cennych uwag i dyskusji, wyrozumiałość i cierpliwość.*

*Dziękuję **mgr Małgorzacie Bukala** za nieocenioną pomoc przy wykonywaniu obliczeń, wsparcie, przyjaźń.*

*Dziękuję Pani **dr Hadas Shtrikman** za udostępnienie wyników eksperymentalnych oraz wiele owocnych dyskusji.*

*Dziękuję wszystkim **koleżankom i kolegom** za okazaną mi życzliwość oraz miłą atmosferę.*

# *Spis treści*

<b>Wstęp</b>	<b>1</b>
<b>1 Charakterystyka analizowanych materiałów</b>	<b>6</b>
<b>2 Metody obliczeniowe</b>	<b>11</b>
2.1 Problem wieloelektronowy . . . . .	12
2.2 Twierdzenia Hohenberga – Kohna . . . . .	13
2.3 Równania Kohna – Shama . . . . .	14
2.4 Funkcjonał korelacji - wymiany . . . . .	15
2.5 Teoria pseudopotencjałów . . . . .	17
2.6 Szczegóły zastosowanych w pracy obliczeń . . . . .	19
<b>3 Nanodrutu GaAs i InAs</b>	<b>23</b>
3.1 Konstrukcja teoretyczna nanodrutów . . . . .	23
3.2 Badanie stabilności nanodrutów w zależności od struktury krystalicznej . . . . .	31
3.3 Szacowanie energii nanodrutów z większymi średnicami . . . . .	34
3.4 Nanodrutu GaAs i InAs bez defektów . . . . .	42
3.5 Własności elektronowe nanodrutów . . . . .	46
3.5.1 Struktura pasmowa . . . . .	46
3.5.2 Gęstość ładunku . . . . .	49
<b>4 Domieszkowane nanodrutu półprzewodnikowe</b>	<b>52</b>
4.1 Nanodrutu (Ga,Mn)As i (In,Mn)As . . . . .	53
4.2 Nanodrutu domieszkowane Si . . . . .	63
<b>Podsumowanie</b>	<b>68</b>
<b>Dorobek naukowy</b>	<b>71</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>76</b>

# *Wstęp*

Podstawowym celem prezentowanej pracy doktorskiej było przeprowadzenie systematycznej i szczegółowej analizy teoretycznej struktury krystalicznej i elektronowej nanodrutów GaAs oraz InAs. Pierwotną motywacją przeprowadzenia tych badań były wyniki eksperymentalne, które wykazują obecność heksagonalnej fazy wurcytowej w części lub na całej długości nanodrutów z materiałów, których krysztal objętościowy charakteryzuje się stabilną, kubiczną fazą blendy cynkowej. Defekty takie jak zbliżniaczenia czy błędy ułożenia są często opisywanymi problemami związanymi ze wzrostem nanodrutów półprzewodnikowych III-V. Identyfikacja przyczyn występowania tych defektów, wpływających niekorzystnie na transportowe i optyczne właściwości nanodrutów, ma ogromne znaczenie dla przyszłych zastosowań nanodrutów III-V. Pomimo, że pierwsza praca na temat wzrostu nanodrutów została opublikowana prawie pięćdziesiąt lat temu [1], mechanizmy wzrostu nanodrutów nadal są przedmiotem dyskusji.

Nanodruty są to długie, quasi-jednowymiarowe obiekty o średnicach w skali nano, które budzą duże zainteresowanie, ponieważ stanowią wyjątkowy układ do badania zjawisk fizycznych w nanoskali. Oczekuje się, że te jednowymiarowe nanostruktury będą odgrywały ważną rolę w przyszłych układach elektronicznych czy optoelektronicznych. Przeprowadzone eksperymenty potwierdzają, że nanodruty mogą być używane jako elementy różnych urządzeń elektronicznych, włączając w to tranzystory polowe [2], baterie słoneczne [3], lasery [4], diody p - n [5] czy też bardzo czułe sensory chemiczne i biologiczne [6]. Związki III-V, dzięki prostej przerwie energetycznej, są przede wszystkim rozważane jako najlepsi kandydaci dla urządzeń fotonicznych opartych na nanodrutach. Ponadto mogą one być wzrastane na podłożach krzemowych, co umożliwia zintegrowanie urządzeń bazujących na drutach z istniejącą mikroelektroniczną technologią krzemową [7]. Pomimo znacznych osiągnięć w dziedzinie wzrostu nanodrutów, kontrolowanie ich krystalograficznej jakości pozostaje ciągle dużym wyzwaniem.

W literaturze ukazało się szereg prac próbujących opisać modelowo strukturę nanodrutów. Jednym z najczęściej zadawanych jest pytanie, dlaczego nanodruły półprzewodnikowe III-V wolą przyjąć strukturę wurcytu zamiast struktury blendy cynkowej. W tym celu zaproponowane zostały między innymi modele wzrostu, które identyfikują procesy sterujące formowaniem nanodrutów podczas wzrostu katalitycznego za pomocą mechanizmu gaz-ciecz-ciało stałe (vapor-liquid-solid – VLS) w metodzie epitaksji z wiązki molekularnej (molecular beam epitaxy – MBE) [8, 9]. W pracy [8], Frank Glas i współautorzy, używając klasycznej teorii zarodkowania (nukleacji), zasugerował, że preferowanym miejscem tworzenia się zarodka fazy krystalicznej jest punkt na powierzchni bocznej kropli, gdzie spotykają się trzy fazy: ciekła złota, gazowa metalu oraz ciała stałego podłoża. W warunkach dużego przesylenia kropli złota galem, prowadzi to do utworzenia nanodrutów o strukturze wurcytu. Gdy zarodkowanie zachodzi wewnątrz kropli tworzy się nanodrut o strukturze blendy cynkowej. Podobne wyniki otrzymali Vladimir Dubrovskii ze współautorami w pracy [9], analizując formację zarodka przy pomocy entalpii swobodnej. Twierdzili oni, że w zależności od początkowego miejsca zarodkowania powstają nanodruły o innej strukturze krystalicznej. Autorzy sugerują, że struktura krystaliczna nanodrutu jest kontrolowana raczej przez kinetykę wzrostu niż termodynamikę, a samo formowanie się nanodrutu jest silnie zależne od efektu Gibbsa-Thomsona.

Z drugiej strony wydaje się, że obliczenia energii swobodnej nanodrutu, czyli kosztu energetycznego potrzebnego do uformowania powierzchni bocznej drutu, są wystarczające do określenia stabilności końcowej struktury. Wiele mniej lub bardziej uproszczonych modeli obliczeń energii swobodnej mających na celu wyznaczenie najbardziej stabilnej struktury krystalograficznej nanodrutów zostało zaproponowanych w literaturze. W pracy Toru Akiyamy i in., [10], rozpatrzono energie nanodrutów sześciu różnych związków. Otrzymane energie porównywano w ramach empirycznego modelu potencjału międzyatomowego. W obliczeniach tych nie uwzględniono możliwej rekonstrukcji wiązań na powierzchni bocznej nanodrutu oraz pasywacji zerwanych wiązań przez obce atomy. Nanodruły o strukturze wurcytu i blendy cynkowej z pasywowaną oraz niepasywowaną powierzchnią były analizowane również przy użyciu metod *ab initio*. Rozważania dotyczące nanodrutów III-V, opisane w pracy Romana Leitsmanna [11], nie uwzględniały jednak rekonstrukcji powierzchni. Stabilność strukturalna nanodrutów z pełną rekonstrukcją powierzchni, bez pasywacji zerwanych wiązań została

wyznaczona przez Toru Akiyamę i in. [12] w ramach teorii funkcjonału gęstości, ale tylko w przypadku nanodrutów InP ze średnicami nie przekraczającymi 2.3 nm. W niniejszej pracy przeprowadzona została dokładna analiza stabilności nanodrutów z półprzewodników GaAs i InAs poprzez porównywanie ich energii swobodnych. W szczególności badania dotyczyły wpływu, jaki na stabilność nanodrutów ma struktura krystaliczna, kierunek wzrostu, czy też średnica analizowanych obiektów. Poprzez te badania próbowano znaleźć odpowiedź na następujące pytania:

- dlaczego w nanodrutach pojawia się inna struktura krystaliczna niż ta, w której krystalizuje dany materiał objętościowy?
- jaka jest przyczyna powstawania w nanodrutach na przemian segmentów o strukturze blendy cynkowej (zb) i wurcytu (wz), czyli tak zwanych błędów ułożenia?
- jak można uniknąć powstawania takich defektów?

W tych obliczeniach uwzględniliśmy pełną rekonstrukcję powierzchni bocznej nanodrutów. Ponieważ obliczenia te dotyczą procesów zachodzących podczas wzrostu w komorze MBE o wysokiej próżni, powierzchnie boczne nie były pasywowane obcymi atomami.

Wydaje się, że obecnie głównym wyzwaniem dla ośrodków zajmujących się wzrostem jednowymiarowych struktur półprzewodnikowych ze związków III-V stało się domieszkowanie nanodrutów [13]-[18]. Potencjalne zastosowania domieszkowanych nanodrutów w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych [19, 20] wymagają umiejętności kontrolowania otrzymywania przewodnictwa typu p i n. Pomimo szeroko zakrojonych prac, domieszkowanie nanodrutów na dany typ przewodnictwa nadal stwarza dużo problemów. Ponadto wydaje się, że specyficzne warunki wzrostu nanodrutów w połączeniu z ograniczeniem kwantowym w dwóch kierunkach, mogą doprowadzić do zachowań innych niż obserwowane są w warstwach [21], a atomy domieszki mogą nie zajmować położeń sieci krystalicznej prowadzących do pożądanej aktywności elektrycznej. Jedną z propozycji analizy problemu domieszkowania nanodrutów została opisana w pracy Hartwina Peelaersa i współautorów [22]. Pracę tę poświęcono teoretycznym badaniom rozkładu domieszek boru i fosforu w już powstałych nanodrutach Ge o strukturze blendy cynkowej. Autorzy analizowali różne położenia domieszek w pasywowanych nanodrutach zarówno przed jak i po relaksacji. Praca Nahid Ghaderi i współautorów [23] dotyczy zaś analizy nanodrutów GaAs domieszkowanych Si. W pracy tej jako domieszkowane nanodrutki rozważano jedynie te o strukturze wurcytu. Jednak wciąż brakuje prac, w których rozważana byłaby zależność rozkładu domieszki w nanodrucie od jego struktury krystalograficznej. Sprawdzenie tego typu

zależności stało się motywacją do podjęcia problemu domieszkowania nanodrutów jonami Si i porównaniu otrzymanych wyników z typowymi domieszkami, to jest Be oraz Zn.

Niemniej istotne są prowadzone od dłuższego czasu zmagania związane z otrzymaniem ferromagnetycznych nanodrutów (Ga,Mn)As. Rozcieńczone półprzewodniki ferromagnetyczne ze związków III-V, przede wszystkim (Ga,Mn)As, są najszerzej badanymi i najbardziej obiecującymi materiałami dla spintroniki półprzewodnikowej, z którą wiąże się duże nadzieje, ze względu na możliwości manipulacji zarówno ładunkowymi jak i spinowymi stopniami swobody nośników w materiałach tego typu. Nanodrutu (Ga,Mn)As są nadzieją na połączenie elektroniki jednowymiarowej i spintroniki półprzewodnikowej. Poważną trudnością przy otrzymaniu takich nanodrutów jest wysoka temperatura, w której otrzymuje się nanodrutu i dużo niższa temperatura potrzebna do wprowadzania jonów Mn do półprzewodników III-V. Pierwsze próby wytworzenia nanodrutów (Ga,Mn)As, pokazały, że przy wzroście MBE nanodrutów (Ga,Mn)As jony Mn mają tendencję do pozostawiania na powierzchni bocznej drutu, a ferromagnetyzm w drutach jest bardzo słaby [24, 25]. Ciekawe podejście do problemu domieszkowania nanodrutów GaAs jonami Mn zostało zaproponowane przez grupę z Regensburga i przedstawione w pracy [26]. Na początek grupa ta podczas wysokotemperaturowego wzrostu wytwarzała nanodrutu GaAs. Następnie obniżali oni temperaturę i obrastali te druty warstwą (Ga,Mn)As. W efekcie otrzymali nanodrutu GaAs/(Ga,Mn)As typu rdzeń - powłoka (core - shell). Niestety, nawet taki sposób otrzymywania nanodrutów (Ga,Mn)As nie przyczynił się do znacznego wzmocnienia ferromagnetyzmu.

Prezentowana rozprawa doktorska składa się z sześciu rozdziałów. Po przedstawieniu w niniejszym Wstępie celu pracy, w rozdziale 1 przedstawiłam charakterystykę badanych materiałów półprzewodnikowych oraz struktur niskowymiarowych będących tematem niniejszej pracy doktorskiej. W rozdziale 2 opisałam metodę obliczeń zastosowaną w pracy oraz szczegółowo omówiłam użyte podczas analizy parametry.

Główną część pracy stanowią rozdziały 3 i 4, w których zaprezentowałam, a następnie szczegółowo omówiłam otrzymane wyniki teoretyczne. W rozdziale 3 przedstawiłam wyniki dotyczące stabilności cienkich nanodrutów półprzewodnikowych GaAs i InAs, z których wynika, że inaczej niż w kryształach objętościowych w cienkich nanodrutach stabilniejsza jest struktura wurcytu. Wyniki te posłużyły do zaproponowania sposobu wytwarzania grubszych wurcytowych drutów z tych

materiałów ze zdecydowanie zredukowaną liczbą błędów ułożenia. W rozdziale 4 omówiłam wyniki przedstawiające wpływ struktury krystalicznej nanodrutu na rozkład atomów manganu, krzemu, berylu i cynku w nanodrutach oraz właściwości magnetyczne rozważanych obiektów domieszkowanych atomami manganu. Otrzymane rezultaty wskazują, że nanodrutury wurcytowe łatwiej powinno się domieszkować manganem i możliwe jest otrzymanie w nich ferromagnetyzmu.

W ostatnim rozdziale podsumowałam całą pracę, w którym przedstawiłam najważniejsze wyniki uzyskane w pracy oraz sformułowałam wnioski końcowe.

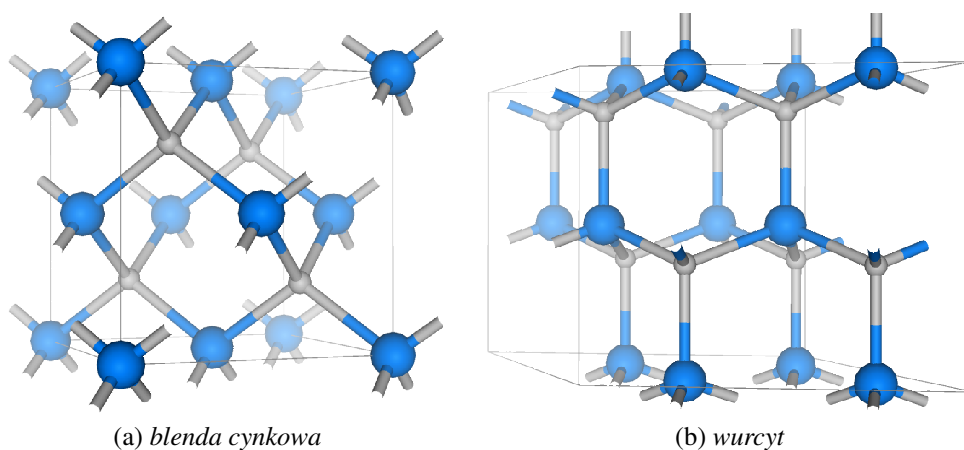
# *Rozdział 1*

## *Charakterystyka analizowanych materiałów*

Arsenek galu (GaAs) oraz arsenek indu (InAs), badaniom których poświęcona jest niniejsza praca doktorska, należą do półprzewodników ze związków grup III - V. Związki te mają podstawowe znaczenie dla optoelektroniki, na przykład w laserach, diodach emitujących światło. Znalazły one zastosowanie także w fotodetektorach, bateriach słonecznych, układach scalonych, takich jak tranzystory polowe czy bipolarne. Arsenek galu jest najważniejszym technologicznie i najczęściej badanym związkiem półprzewodnikowym. Jest on obecnie drugim po krzemie, najczęściej wykorzystywanym w elektronice materiałem, ponieważ arsenek galu wykazuje większą od krzemu odporność na działanie promieniowania elektromagnetycznego. Oznacza to, że urządzenia bazujące na GaAs wykazują większą odporność na zakłócenia sygnału przesyłanego za pomocą tego urządzenia. Ponadto wyższe ruchliwości elektronów umożliwiają użycie arsenku galu w tranzystorach pracujących w zakresie częstotliwości powyżej 250 GHz. W tym zakresie częstotliwości poziom szumów w urządzeniach bazujących na krzemie jest dużo wyższy niż w urządzeniach z GaAs. Arsenek indu natomiast używany jest do budowy detektorów podczerwieni [27, 28], o długości fali w zakresie  $1 - 3.8 \mu\text{m}$ . Detektory te są zazwyczaj fotowoltaicznymi fotodiodami. Schłodzone do niskich temperatur detektory InAs mają niski poziom szumu. Mogą być również używane w temperaturze pokojowej do urządzeń wysokiej mocy. Arsenek indu stosuje się również do produkcji laserów diodowych.

Związki półprzewodnikowe III-V krystalizują przeważnie w strukturach sfale-

rytu (blendy cynkowej) lub wurcytu. Schematyczny obraz struktury blendy cynkowej, w której wzrastają oba analizowane materiały został przedstawiony na rysunku 1.1a. W warunkach nierównowagowych możliwa jest krystalizacja tych materiałów w strukturze wurcytu [29, 30] - rysunek 1.1b. Obie struktury charakteryzują się

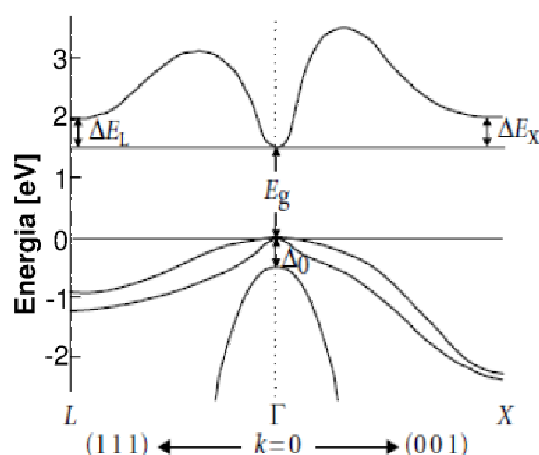


Rys. 1.1: Schemat komórki elementarnej struktury (a) blendy cynkowej; (b) wurcytu. Niebieskie atomy oznaczają kationy, a szare aniony.

wiązaniem tetraedrycznym, gdzie każdy z atomów jednego rodzaju otoczony jest czterema atomami drugiego rodzaju. W przypadku struktury blendy cynkowej sieć kationowa i anionowa są sieciami powierzchniowo centrowanymi, przesuniętymi o  $1/4$  długości głównej przekątnej. Wurcyt jest strukturą heksagonalną gęstego upakowania, gdzie sieć kationowa i anionowa są przesunięte względem siebie o odcinek  $u \cdot c$  w kierunku osi  $c$  kryształu. W idealnej sieci wurcytu, gdy atomy znajdują się w wierzchołkach tetraedru,  $u = 3/8$ .

Otrzymywane warstwy GaAs oraz InAs, tak jak kryształy objętościowe tych materiałów, krystalizują w strukturze blendy cynkowej. Stała sieci  $a_0$  struktury krystalicznej arsenku galu jest równa  $0.565 \text{ nm}$ , a arsenku indu  $0.605 \text{ nm}$ . Oba te materiały, jak i większość półprzewodników grup III-V, posiadają prostą przerwę energetyczną. Strukturę pasmową GaAs w otoczeniu punktów wysokiej symetrii  $\Gamma$ ,  $L$  i  $X$  strefy Brillouina przedstawia rysunek 1.2. Dzięki prostej przerwie materiały te są konkurencyjne względem krzemu w zastosowaniach optycznych. W związkach z tego typu przerwą przejście pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa wymaga tylko zmiany w energii, bez dodatkowej zmiany pędu.

Najważniejsze maksima pasm walencyjnego i przewodnictwa przypadają w środku strefy Brillouina w punkcie  $\Gamma$ . W okolicy tego punktu,  $k \approx 0$ , zarówno



Rys. 1.2: Struktura pasmowa krystalu GaAs przedstawiona w otoczeniu punktów wysokiej symetrii  $\Gamma$ ,  $L$  i  $X$  strefy Brillouina. Rysunek został wzięty z książki Johna Ortona pt.: „The Story of Semiconductors” [31].

w kierunku punktu  $L$  jak i  $X$  materiał ten posiada identyczną paraboliczną zależność energii od wektora falowego  $k$ , która wyraża się wzorem

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (1.1)$$

gdzie  $m^*$  jest masą efektywną elektronu. W ogólności masa efektywna jest wielkością tensorową, której składniki  $m_{ij}^*$  zdefiniowane są jako:

$$m_{ij}^* \equiv \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (1.2)$$

Przedstawione pasmo walencyjne składa się z niżej położonego na skali energii pasma lekkich dziur oraz wyżej położonego pasma dziur ciężkich. W punkcie  $\Gamma$  są one zdegenerowane. Dla punktów  $k \neq 0$  różna krzywizna poszczególnych pasm związana jest z różną masą efektywną lekkich i ciężkich dziur. Inny kształt pasm w kierunku punktu  $L$  i  $X$  związany jest z inną wartością masy efektywnej w każdym z tych kierunków. Poniżej znajduje się pasmo odszczepione na skutek oddziaływania spin-orbita.

Najważniejsze parametry opisujące własności krystalów arsenku galu oraz arsenku indu zostały wzięte z Semiconductors-Information Web-Site [32] i zebrane w tabeli 1.1.

Z punktu widzenia tematyki związanej z niniejszą pracą doktorską, bardzo ważnym rodzajem defektów są domieszki, czyli obce atomy znajdujące się w sieci

Własność	GaAs	InAs
Struktura krystaliczna	blenda cynkowa	blenda cynkowa
Stała sieci [ <i>nm</i> ]	0.565	0.605
Przerwa energetyczna [ <i>eV</i> ]	1.42	0.36
Masa efektywna elektronów [ <i>m<sub>0</sub></i> ]	0.067	0.023
Masa efektywna lekkich dziur [ <i>m<sub>0</sub></i> ]	0.082	0.026
Masa efektywna ciężkich dziur [ <i>m<sub>0</sub></i> ]	0.45	0.41
Oddziaływanie spin-orbita [ <i>eV</i> ]	0.34	0.43
Stała dielektryczna	12.5	14.6
Temperatura topnienia [ <i>K</i> ]	1513	1494

Tab. 1.1: Zestawienie najważniejszych właściwości materiałowych kryształów GaAs i InAs w temperaturze  $T = 300$  K. Masy efektywne podane są w jednostkach masy elektronu  $m_0$ .

krystalicznej. W półprzewodnikach wiele defektów jest elektrycznie aktywnych, tzn. wpływa na koncentrację nośników prądu. Jest to czynnik o podstawowym znaczeniu technologicznym dla konstrukcji przyrządów półprzewodnikowych. Domieszki mają też zasadniczy wpływ na własności optyczne oraz szereg własności mechanicznych, takich jak wytrzymałość czy plastyczność struktury.

Domieszki dzieli się na donory oraz akceptory. Domieszkowanie Si i Ge atomami grupy III z trzema elektronami walencyjnymi ( $s^2p^1$ ) prowadzi do sytuacji, w której wytworzenie wiązań  $sp^3$  wymaga wykorzystania elektronów walencyjnych z wierzchołka pasma walencyjnego - domieszki te są akceptorami. Nieobsadzone stany elektronowe w pasmie walencyjnym są źródłem przewodnictwa dziurowego typu p. W związkach III-V typ p przewodnictwa otrzymuje się poprzez podstawienie kationów atomami grupy II lub poprzez podstawienie anionów atomami grupy IV.

Kanonicznym przykładem domieszek donorowych w związkach grupy IV są atomy V grupy z pięcioma elektronami walencyjnymi ( $s^2p^3$ ) podstawiające w węzłach sieci atomy z czterema elektronami walencyjnymi ( $s^2p^2$ ). Ponieważ dla wytworzenia wokół takiego centrum donorowego czterech silnych wiązań kowalencyjnych  $sp^3$  potrzeba tylko czterech elektronów atomu z V grupy, piąty elektron jest słabo związany z rdzeniem atomowym i swobodnie może przemieszczać się po sieci krystalicznej. Prowadzi to do przewodnictwa typu n. W związkach III-V typ n przewodnictwa otrzymuje się poprzez podstawienie anionów atomami grupy IV.

Wprowadzenie do związków półprzewodnikowych jonów magnetycznych

jako domieszki prowadzi do powstania rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych (dilute magnetic semiconductors – DMS). Półprzewodniki te charakteryzują się między innymi gigantycznym rozszczepieniem Zeemana swobodnych nośników w polu magnetycznym. Wynika ono z silnego oddziaływania elektronów z niezapełnionej powłoki  $d$  jonu magnetycznego z elektronami pasmowymi. Oddziaływanie to jest antyferromagnetyczne. W związkach półprzewodnikowych III-V, w których wprowadzenie jonów magnetycznych łączy się z powstawaniem dużej liczby dziur w pasmie walencyjnym, hybrydyzacja p-d prowadzi do ferromagnetyzmu opisywanego modelem Zenera [33].

Innym rodzajem defektów związanych z analizowanymi obiektami, są błędy ułożenia. Defekty te związane są z zaburzeniem kolejności warstw atomowych podczas wzrostu w kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Zamiast ułożenia warstw ABCABC... wynikającego ze struktury blendy cynkowej, w pewnym momencie pojawiają się tylko warstwy ABABAB..., co odpowiada strukturze wurcytu. W efekcie otrzymuje się kryształ, który partiami ma strukturę blendy cynkowej, a partiami strukturę wurcytu. Tego typu defekty pojawiają się często podczas wzrostu nanodrutów ze związków III-V.

## *Rozdział 2*

### *Metody obliczeniowe*

Wszystkie przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej badania wykonane zostały przy pomocy metod *ab initio* opartych na teorii funkcjonału gęstości (density functional theory – DFT). Teoria funkcjonału gęstości tworzy podstawy numerycznych obliczeń energii całkowitej oraz rozkładu gęstości elektronowej w układach wieloatomowych. Dzięki rozwojowi teorii, metod obliczeniowych (algorytmów) oraz techniki komputerowej, metody obliczeniowe *ab initio* stały się potężnym narzędziem badawczym, odnoszącym wielkie sukcesy. Metody te, polegające na przybliżonym rozwiązywaniu równania Schrödingera bez dopasowywania się do danych eksperymentalnych, pozwalają także przewidywać własności układów również w obszarach niedostępnych eksperymentalnie. W dokonanych obliczeniach posłużono się opracowanym przez naukowców z Wiednia pakietem Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [34], który w literaturze stosowany jest do bardzo szerokiej klasy układów poddających się takiej analizie, a otrzymywane wyniki pozostają zwykle w bardzo dobrej zgodności z eksperymentem.

Punktem wyjścia opisu fizyki struktur atomowych jest niezależne od czasu równanie Schrödingera dla  $N$  oddziałujących elektronów. Jest to równanie różniczkowe  $3N$  zmiennych. Ta ogromna liczba sprawia, że rozwiązanie równania jest praktycznie niemożliwe, nawet dla funkcji falowych stanu podstawowego. Główną ideą teorii DFT bazującej na twierdzeniach Hohenberga – Kohna było zastąpienie skomplikowanej funkcji falowej przez gęstość elektronową układu wieloelektronowego w stanie podstawowym. Gęstość ta jest jednoznacznie wyznaczona przez potencjał zewnętrzny i wyznacza wszystkie własności fizyczne układu, takie jak wieloelektronowa funkcja falowa stanu podstawowego, funkcje Greena czy funkcje falowe

stanu wzbudzonego. Co więcej energia układu, będąca funkcjonalem tej samej gęstości elektronowej układu w stanie podstawowym, również możliwa jest do wyznaczenia. Praktyczne zastosowanie teorii funkcjonału gęstości było możliwe dzięki zaproponowaniu przez Waltera Kohna i Lu Shama formalizmu zastąpienia układu oddziałujących elektronów układem nieoddziałujących ze sobą elektronów, ale dających taką samą gęstość elektronową.

## 2.1. Problem wieloelektronowy

Niezależne od czasu równanie Schrödingera izolowanego układu atomów przyjmuje postać:

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i, \quad (2.1)$$

gdzie  $E_i$  opisuje energię całkowitą układu,  $\Psi_i$  jest wieloelektronową funkcją falową zawierającą wszystkie informacje, które mogą być otrzymane na temat elektronów i jąder w układzie. Pełny hamiltonian  $\hat{H}$  wyraża się wzorem:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T}_e + \hat{T}_Z + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eZ} + \hat{U}_{ZZ}, \quad (2.2)$$

który zawiera standardowe wyrażenia kinetyczne i potencjalne:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_Z = -\sum_i \frac{\hbar}{2M_i} \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

$$\hat{U}_{eZ} = -\sum_{i,k} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_k|} \quad (2.6)$$

$$\hat{U}_{ZZ} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{Z_i Z_k e^2}{|R_i - R_k|} \quad (2.7)$$

Operatory opisują odpowiednio: energię kinetyczną elektronów  $\hat{T}_e$ , energię kinetyczną jąder  $\hat{T}_Z$ , oraz energie potencjalne oddziaływań elektrostatycznych elektron - elektron  $\hat{U}_{ee}$ , elektron - jądro  $\hat{U}_{eZ}$  i jądro - jądro  $\hat{U}_{ZZ}$ , a  $M_i$  i  $Z_i$  oznaczają odpowiednio masy i liczby atomowe atomów tworzących układ.

Ponieważ masa jąder jest dużo większa niż masa elektronów, energię kinetyczną jąder można zaniedbać w porównaniu z energią kinetyczną elektronów. Prowadzi to do przybliżenia Borna – Oppenheimera, które upraszcza zagadnienie poprzez rozpatrywanie jąder w ustalonych położeniach i rozpatrywanie tylko ruchu elektronów w zewnętrznym potencjale pochodzącym od jąder atomowych.

Zatem hamiltonian dla elektronów przyjmuje postać:

$$H = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{eZ} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_k|}. \quad (2.8)$$

Wieloelektronowa funkcja falowa jest teraz zależna tylko od położenia i spinów elektronów. Natomiast położenia jąder wchodzi tylko jako parametry. Jednak nawet w ramach przybliżenia Borna – Oppenheimera liczba cząstek (elektronów) opisujących zagadnienie jest rzędu  $10^{23}$  sprawiając, że dokładne rozwiązanie jest niemożliwe.

## 2.2. Twierdzenia Hohenberga – Kohna

Popularną metodą rozwiązywania zagadnienia wieloelektronowego jest teoria funkcjonału gęstości. W jej ramach skomplikowany skorelowany ruch wszystkich elektronów jest zastępowany przez równoważne, ale prostsze zagadnienie pojedynczych, nieoddziałujących elektronów poruszających się w zewnętrznym, efektywnym potencjale. Podstawy tej teorii zostały opisane w dwóch pracach: napisanej przez P. Hohenberga i W. Kohna w 1964 roku [35] oraz w opublikowanej przez W. Kohna i L. Shama w 1965 roku [36]. Główną ideą tej teorii jest zastąpienie skomplikowanej funkcji falowej przez gęstość elektronową  $n(\mathbf{r})$ .

Teoria funkcjonału gęstości bazuje na dwóch twierdzeniach:

**Twierdzenie 1** *Istnieje wzajemnie jednoznaczne przyporządkowanie zewnętrznego potencjału  $v_{zew}$  oraz gęstości elektronowej  $n(\mathbf{r})$  układu wieloelektronowego w stanie podstawowym.*

**Twierdzenie 2** *Przy zadanym potencjale zewnętrznym  $v_{zew}$  funkcjonał*

$$E_{V_{zew}}[n] = F_{HK} + \int n(\mathbf{r}) v_{zew} d^3r$$

*osiąga minimum, gdy  $n(\mathbf{r})$  równe jest gęstości elektronów w stanie podstawowym.*

Funkcjonał gęstości Hohenberga – Kohna  $F_{HK}$  jest funkcjonałem uniwersalnym, tzn. niezależnym od zewnętrznego potencjału.

Energię całkowitą układu zapisuje się jako funkcjonal gęstości

$$E[n] = F_{HK} + V_{zew} = T + U + V_{zew} \quad (2.9)$$

gdzie  $V_{zew}$  jest energią potencjalną oddziaływań elektronów z jądrami atomowymi.

### 2.3. Równania Kohna – Shama

Równania Kohna – Shama bazują na założeniu, że istnieje układ nieoddziałujących elektronów, który ma tę samą gęstość stanu podstawowego, co analizowany układ elektronów oddziałujących.

Walter Kohn and Lu Sham zaproponowali zapis funkcjonału energii jako:

$$E_{V_{zew}}[n] = T_0[n] + V_H[n] + V_{xc}[n] + \int n(\mathbf{r}) v_{zew}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.10)$$

gdzie  $T_0[n]$  odpowiada energii kinetycznej nieoddziałujących elektronów. Funkcjonał energii Hartree  $V_H[n]$  reprezentuje energię oddziaływania kulombowskiego gęstości elektronowej  $n(\mathbf{r})$ .

Człon  $V_{xc}$  odpowiada za energię korelacji - wymiany. Zawiera w sobie wkład od energii wymiany  $V_x$  i korelacji  $V_c$  oddziałującego układu oraz różnicę energii kinetycznej układu nieoddziałującego i oddziałującego.

Minimalizacja równania 2.10 ze względu na gęstość  $n(\mathbf{r})$  prowadzi do równania podobnego do równanie Schrödingera dla układu Kohna – Shama:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

gdzie  $\epsilon_i$  są energiami własnymi, a  $\psi_i(\mathbf{r})$  są orbitalami Kohna – Shama nieoddziałujących elektronów.  $v_{eff}$  jest potencjałem efektywnym

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{zew}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

gdzie  $v_H(\mathbf{r})$  jest potencjałem Hartree, a  $v_{xc}(\mathbf{r})$  jest potencjałem korelacji - wymiany

wyznaczonym przez pochodną funkcjonalną

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n}. \quad (2.13)$$

Gęstość elektronową zapisuje się jako funkcję orbitali Kohna – Shama:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{obs}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.14)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich obsadzonych stanach.

W obliczeniach gęstość elektronowa wyznaczana jest iteracyjnie. Zaczyna się od początkowo odgadniętej wartości gęstości, która jest wykorzystana do konstrukcji potencjału efektywnego z równania 2.12. Następnie rozwiązuje się zagadnienie własne Kohna – Shama, równanie 2.11, a obsadzone stany używa się do stworzenia nowej gęstości elektronowej, równanie 2.14. Z tej gęstości konstruuje się nowy potencjał efektywny aż do osiągnięcia samouzgodnienia.

## 2.4. Funkcjonał korelacji - wymiany

Teraz wszystkie niewiadome zagadnienia wieloelektronowego są zebrane w członie korelacji - wymiany, który nie jest znany i musi być przybliżony. Pierwszą sugestią jest przybliżenie lokalnej gęstości (local density approximation – LDA) [36, 37]. W ramach tego przybliżenia człon korelacji - wymiany wyraża się wzorem:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d^3r, \quad (2.15)$$

gdzie  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  jest energią korelacji - wymiany przypadającą na cząstkę dla jednorodnego gazu elektronowego z gęstością  $(n(\mathbf{r}))$ .

Wielkość  $\varepsilon_{xc}(n)$  można rozdzielić na dwie części: wymiany i korelacji

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_c(n) + \varepsilon_x(n). \quad (2.16)$$

Część wymienna jednorodnego gazu elektronowego jest wyznaczana z metody Hartree – Focka [38]

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4}e^2(3\pi)^{1/3}(n)^{1/3}. \quad (2.17)$$

Część korelacyjna jest trudniejsza do obliczenia. Dokładne wyniki otrzymano za pomocą metod Monte Carlo [39]. Bazując na tych wynikach zaproponowano wiele

parametryzacji funkcjonału korelacji - wymiany [40, 41].

Przybliżenie lokalnej gęstości jest dobre przy opisie właściwości stanu podstawowego dużej liczby układów fizycznych. Jest ono odpowiednie w analizie związków z małą zmiennością gęstości elektronowej. Kiedy pojawiają się silne gradienty, przybliżenie LDA nie jest już wystarczające.

W takiej sytuacji człon korelacji - wymiany lepiej opisuje się w ramach przybliżenia uogólnionych gradientów (generalized gradient approximation – GGA). Przyjmuje on postać

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f\left(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|\right) d^3r, \quad (2.18)$$

gdzie funkcja  $f$  jest uniwersalną funkcją gęstości i jej gradientu. Przybliżenie GGA używa nie tylko gęstości ładunku  $n(\mathbf{r})$ , ale także jej gradientów  $|\nabla n(\mathbf{r})|$  w celu uwzględnienia niejednorodności prawdziwej gęstości elektronowej.

Omówione wyżej funkcjonały istnieją również w wersji spinowo spolaryzowanej. Dla części wymiennej funkcjonału, spinowo spolaryzowana wersja może być otrzymana bezpośrednio z ogólnej relacji skalowania spinu

$$E_x^{SDFT}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} \left( E_x^{DFT}[2n_\uparrow] + E_x^{DFT}[2n_\downarrow] \right). \quad (2.19)$$

Energia korelacji spinowo spolaryzowanego jednorodnego gazu elektronowego może być rozwinięta w ramach przybliżenia losowej fazy (random-phase approximation) [37, 40] jako funkcja ułamkowej polaryzacji spinowej  $\zeta$

$$E_c^{SDFT} = \int \varepsilon_c\left(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})\right) d^3r, \quad (2.20)$$

gdzie  $\varepsilon_c(n, \zeta)$  jest energią korelacji spolaryzowanego spinowo gazu elektronowego.

W ramach stosowanych przybliżeń orbitalna zależność energii korelacji - wymiany jest raczej słaba. W wielu przypadkach jest to wystarczające, jednak w układach z wąskimi pasmami  $3d$  lub  $5f$  i zlokalizowanymi orbitalami teoria ta nie liczy poprawnie silnego odpychania kulombowskiego pomiędzy elektronami zajmującymi te wąskie pasma, co prowadzi do wzmocnionej wymiany pomiędzy obsadzonymi i nieobsadzonymi stanami własnymi. Metoda DFT+U poprawia ten defekt poprzez dodanie członu odpychania kulombowskiego typu Hubbarda do hamiltonianu. W literaturze zostało przedstawionych wiele wersji obliczeń DFT+U. W obliczeniach bazowano na pracy Sergeia Dudareva [42], używającej spinowo

zależnej macierzy gęstości lokalnych poprawek  $n_{ij}^\sigma$  do zdefiniowania funkcjonału energii jako

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{U - J}{2} \sum_{\sigma} \text{Tr}[n^{\sigma} - n^{\sigma} n^{\sigma}], \quad (2.21)$$

gdzie hubbardowski parametr  $U$ ,  $U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - E(d^n)$ , mierzy wzrost energii spowodowany przez umiejscowienie dodatkowego elektronu w konkretnym położeniu, a  $J$  jest ekranowanym parametrem wymiany typu Stonera.

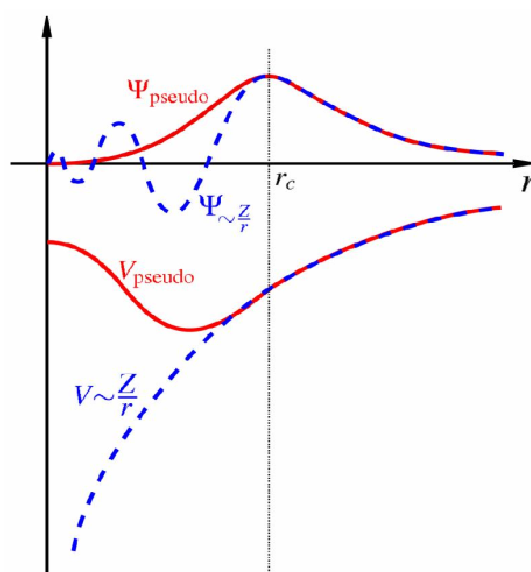
Metoda DFT+U jest półempirycznym przybliżeniem, ponieważ hubbardowski parametr  $U$  jest regulowanym parametrem. Jednak, na przykładzie siarczków metali przejściowych [43] czy układów z elektronami na powłoce  $f$  [44] zostało pokazane, że jeśli poprawka Hubbarda jest dodana do spinowo spolaryzowanych obliczeń GGA, można osiągnąć dobrą zgodność stałych sieci, momentów magnetycznych, przerwy energetycznej i rozszczepienia wymiany (exchange splitting) [45].

## 2.5. Teoria pseudopotencjałów

Pseudopotencjały zostały wprowadzone w celu uniknięcia konieczności dokładnego rozpatrywania silnie związanych i chemicznie obojętnych elektronów rdzenia. Pseudopotencjał jest konstrukcją, która pozwala „wygładzić” potencjał kulombowski i w przybliżony sposób opisać potencjał korelacji - wymiany  $V_{xc}$ . W kontakcie atomu z otoczeniem istotną rolę odgrywają jedynie elektrony zewnętrzne - walencyjne. Wystarczy więc zajmować się tylko tymi elektronami, zaś resztę atomu traktować jako rdzeń. Elektrony opisuje się poprzez pseudofunkcje falowe, od których żąda się, aby były identyczne z prawdziwymi funkcjami falowymi na zewnątrz rdzenia atomowego, zaś w obszarze rdzenia były możliwie gładkie. Potencjał atomowy, walencyjna funkcja falowa oraz odpowiadające im pseudopotencjał i pseudofunkcja falowa zostały schematycznie przedstawione na rysunku 2.1.

Teoria pseudopotencjałów jest mocno rozwinięta, ale praktyka budowania dokładnych i skutecznych pseudopotencjałów jest trudna. Są one konstruowane, w taki sposób, aby właściwości rozproszeniowe pseudoatomu opisywane przez pseudofunkcje falowe były zgodne z właściwościami rozproszeniowymi atomu opisywanego przez rzeczywiste funkcje falowe. Jednocześnie wymaga się, aby pseudofunkcje falowe nie miały węzłów w obszarze rdzeniowym.

Pewną klasę pseudopotencjałów stanowią pseudopotencjały „zachowujące



Rys. 2.1: Schematyczna ilustracja potencjału wieloelektronowego i pseudopotencjału oraz odpowiadających im funkcjom falowym. Promień, od którego pseudopotencjał oraz potencjał rzeczywisty są identyczne zaznaczono jako  $r_c$ .

normę” [46, 47]. Potencjały te zapewniają nie tylko identyczność rzeczywistej funkcji falowej i pseudofunkcji poza obszarem rdzeniowym, ale także identyczność norm tych funkcji wewnątrz obszaru rdzeniowego. Identyczność norm oznacza, że całkowity ładunek elektryczny wewnątrz obszaru rdzeniowego musi być jednakowy dla atomu opisywanego przez rzeczywiste funkcje falowe i pseudoaтому opisywanego przez pseudofunkcje falowe. Inną klasę stanowią zaproponowane przez Davida Vanderbilta [48] ultramiękkie pseudopotencjały. W tym wypadku, kryterium zachowania normy jest opuszczone, a pseudofunkcje falowe są gładkie. Umożliwia to użycie mniejszej bazy fal płaskich podczas obliczeń, zapewniając jednak taką samą dokładność. Zaletą ultramiękkich pseudopotencjałów jest również fakt, że lepiej niż pseudopotencjały zachowujące normę opisują układy zawierające elementy z pierwszego rzędu układu okresowego i układy z elektronami na powłoce  $d$  lub  $f$ . Kryterium jakości pseudopotencjału nie jest to, czy otrzymane wyniki odtwarzają eksperyment, ale jak dobrze pseudopotencjał odtwarza wyniki dokładnych wieloelektronowych obliczeń. Pewną wadą obliczeń przy pomocy pseudopotencjałów jest to, że z powodu nieliniowości oddziaływań wymiany elektronów walencyjnych i rdzenia, wymagane jest opracowanie nieliniowych poprawek rdzenia [49] dla wszystkich układów, gdzie przekrywanie się gęstości elektronów walencyjnych i rdzenia nie może być w pełni zaniedbane. Niedokładność ta może zostać

usunięta za pomocą metody PAW (projector-augmented wave).

Metoda PAW oryginalnie przedstawiona przez Blöchlą [50] zawiera numeryczne zalety obliczeń przy pomocy pseudopotencjałów zachowując fizykę obliczeń wieloelektronowych. Metoda ta używa wiele idei takich samych jak te użyte przez D. Vanderbilt'a w jego formalizmie ultramiękkich pseudopotencjałów. W przybliżeniu PAW prawdziwa funkcja falowa wewnątrz atomu jest rekonstruowana z pseudofunkcji falowych poprzez przekształcenie liniowe [50, 51].

## 2.6. Szczegóły zastosowanych w pracy obliczeń

Pracę nad analizą stabilności nanodrutów półprzewodnikowych z arsenku galu oraz arsenku indu rozpoczęliśmy od wyboru sposobu opisywania członów odpowiadających za oddziaływania korelacji - wymiany oraz optymalnych parametrów obliczeniowych. Jak wcześniej napisałam, za przybliżony opis członów korelacji - wymiany odpowiedzialne są między innymi zastosowane podczas obliczeń pseudopotencjały. Przy ich wyborze ważnym czynnikiem była dla nas zarówno dokładność rachunków, jak i czas ich trwania. Zdecydowaliśmy, że do obliczeń stabilności rozważanych jednowymiarowych struktur wystarczające będą ultramiękkie pseudopotencjały Perdew – Wang 91 [52], dzięki którym mogliśmy użyć mniejszej bazy fal płaskich, a tym samym skrócić czas obliczeń, nie tracąc na ich dokładności.

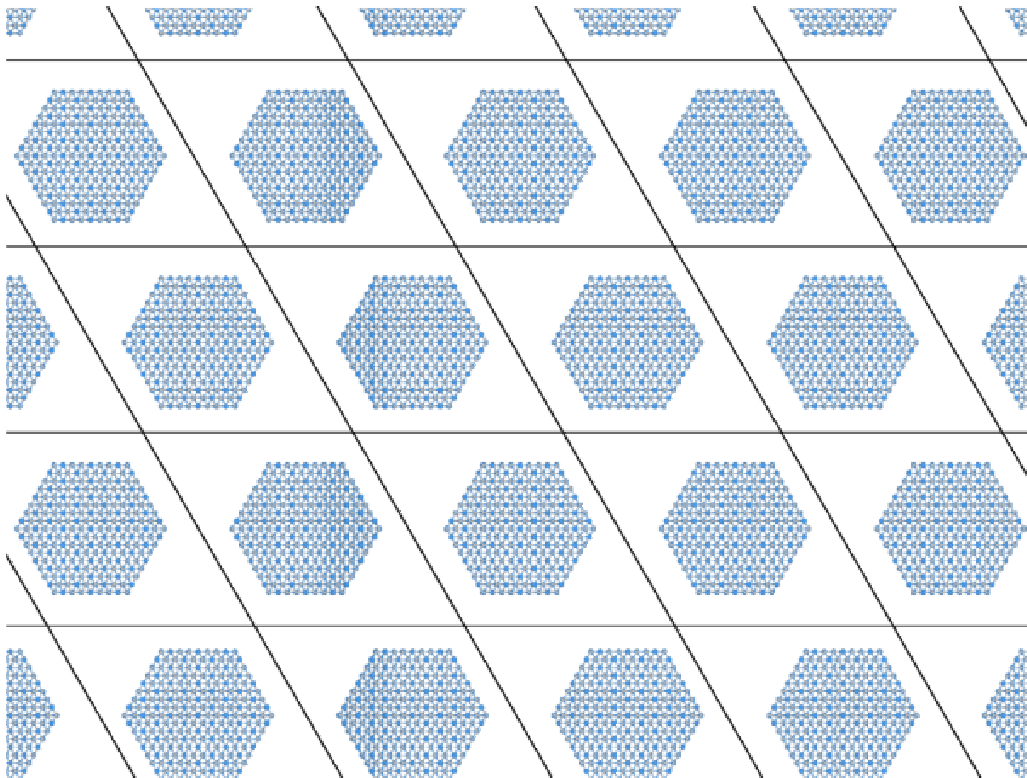
W pracy [53] Georg Kresse wykazał, że ultramiękkie pseudopotencjały dają wiarygodne wyniki dla układów niemagnetycznych. Jednak kiedy w analizowanym układzie występują duże momenty magnetyczne, np. układ zawiera metale przejściowe, lepszy opis uzyskuje się za pomocą pseudopotencjałów opartych na metodzie PAW. Dlatego w przypadku analizy nanodrutów domieszkowanych atomami Mn, gdzie istotne były silnie zlokalizowane elektrony znajdujące się na powłoce  $3d$ , użyliśmy te ostatnie pseudopotencjały. Zastosowanie ich nie rozwiązało jednak w pełni problemu poprawnego opisu silnie zlokalizowanego orbitala pochodzącego od jonu magnetycznego. Jak wcześniej wspomniałam, teoria DFT w układach z wąskimi pasmami i orbitalami nie liczy poprawnie silnego odpychania kulombowskiego pomiędzy elektronami zajmującymi te wąskie pasma. Dlatego do hamiltonianu trzeba było dodać człon odpychania kulombowskiego typu Hubbarda. W związku z powyższym w naszych obliczeniach użyliśmy wartości parametrów: hubbardowskiego  $U=4 eV$  i Stonera  $J=0.8 eV$  wziętych z pracy Alexandra Shicka i współautorów [54]. Do analizy nanodrutów domieszkowanych Si, Be

oraz Zn również zastosowaliśmy pseudopotencjały bazujące na metodzie PAW.

Następnie wybraliśmy sposób opisywania członów odpowiadających za energię korelacji - wymiany. Wydaje się nam że lepszym przybliżeniem będą uogólnione gradienty, ponieważ do opisu członów korelacji-wymiany, w ramach tego przybliżenia, używa się nie tylko lokalnej gęstości, ale również ich gradientów.

Kolejnym, ważnym z punktu widzenia obliczeń parametrem jest wielkość używanej bazy fal płaskich. Im będzie ona większa, tym dokładniejsze będą przeprowadzone obliczenia. Wyniki będą też mniej zależały od wielkości bazy. Należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem bazy wydłuża się czas obliczeń. Dlatego sprawdziliśmy, jaka będzie najmniejsza wystarczająca baza dla wybranego pseudopotencjału, aby energia rozpatrywanych nanodrutów nie zależała od jej wyboru i równocześnie nie wydłużała znacząco czasu obliczeń. Odpowiedzialnym za to parametrem jest energia odcięcia ( $E_{cut}$ ), która zależy od użytego podczas obliczeń pseudopotencjału. Z przeprowadzonych testów otrzymaliśmy, że dla wartości  $E_{cut}$  większej niż około  $180 eV$  zmiany w energii całkowitej struktury przy dalszym zwiększaniu  $E_{cut}$  będą zachodzić dopiero na 6–7 miejscu znaczącym dla obu rozważanych materiałów. Podana wartość dotyczy ultramiękkich pseudopotencjałów. Podczas analizy domieszkowanych nanodrutów wielkość bazy zmieniła się na skutek obecności obcych atomów w drucie a także zmiany pseudopotencjału używanego do obliczeń. Wstawienie atomów Si do struktury wymusiło użycie nowej bazy fal płaskich, dla której wartość energii odcięcia  $E_{cut}$  wzrosła do około  $306 eV$ . Kiedy rozważaną domieszką był atom manganu wartość energii odcięcia była rzędu  $337 eV$ , a w przypadku cynku rzędu  $346 eV$ . Największą bazę trzeba było użyć podczas analizy atomów Be jako domieszki, w tym przypadku  $E_{cut}$  wynosiła około  $375 eV$ .

Zastosowanie w obliczeniach bazy fal płaskich pociągnęło za sobą nałożenie warunków periodyczności. Czyli to, co jest rzeczywiście liczone, to nie jeden nanodrut w komórce elementarnej, ale cała siatka komórek z nanodrutami. W efekcie otrzymaliśmy sieć nieskończonych, nanodrutów (patrz rysunek 2.2). Ponieważ interesują nas właściwości pojedynczego nanodrutu, druty w takiej sieci muszą być dostatecznie rozseparowane. Z tego powodu sprawdziliśmy, jaka musi być najmniejsza odległość pomiędzy nanodrutami w sąsiednich komórkach, aby druty te nie oddziaływały ze sobą. Okazało się, że dla drutów ze średnicą nie przekraczającą około  $1.4 nm$  wystarczy odległość rzędu  $1 nm$ , a dla większych nanodrutów odległość rzędu  $1.3 nm$ .



Rys. 2.2: Schematyczna ilustracja siatki komórek elementarnych z jednym nanodrutem wewnątrz każdej z nich.

W kolejnym kroku sprawdziliśmy, jak dużo punktów  $k$  sieci odwrotnej potrzeba do poprawnego opisu struktur. Ponieważ rozważaliśmy nanodruty odseparowane od swoich periodycznych obrazów w dwóch poprzecznych kierunkach, to konstruowana przez nas komórka elementarna była w tych kierunkach odpowiednio duża. W trzecim kierunku natomiast, dzięki warunkom periodyczności, komórka elementarna mogła być mała. Taka konstrukcja komórki sprawiła, że wystarczyło rozważyć sieć punktów  $k$  typu  $(1 \times 1 \times n)$ . Ponadto otrzymaliśmy, że wartość  $n$  nie może być mniejsza niż  $5 \text{ nm}/c$ , gdzie  $c$  jest wymiarem komórki elementarnej w kierunku wzrostu drutu.

W każdym procesie symulacji położenia atomowe były relaksowane przy pomocy techniki sprzężonego gradientu (conjugate gradient). Przez relaksację położenia rozumiemy znalezienie położenia równowagowego. Założyliśmy, że struktura będzie uznawana za zrelaksowaną, gdy wypadkowe siły działające na każdy z atomów będą nie większe niż  $0.001 \text{ eV}/\text{nm}$ . Odpowiada to zmianom energii całkowitej na parę atomów rzędu  $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$ .

Nanodrutu są obiektami o dużym stosunku powierzchni do objętości. Z istnieniem powierzchni wiąże się obecność atomów z zerwanymi wiązaniami. Z powodu obecności tych zerwanych wiązań, powierzchnia półprzewodników często zawiera stany elektronicznie aktywne. Sprawia to, że reaguje ona z otoczeniem wychytując i przyłączając obce atomy, na przykład wodór czy tlen. Takie przyłączanie obcych atomów nazywa się pasywacją powierzchni. Nanodrutu najczęściej otrzymywane są za pomocą metody epitaksji z wiązki molekularnej i techniki gaz-ciecz-ciało stałe. Wspomniana epitaksja odbywa się w warunkach wysokiej lub bardzo wysokiej próżni,  $10^{-8} Pa$ . Aby uzyskać taki poziom próżni, komora próżniowa wymaga bardzo starannego odgazowania. Oznacza to, że w komorze tej, w przeciwieństwie do atmosfery, jest bardzo mało wolnych, obcych atomów, które mogłyby wbudować się w strukturę. Oznacza to również, że w tych warunkach niemożliwe jest, aby zerwane wiązania na powierzchni nanodrutów zostały wysyczone obcymi atomami. Dzieje się tak, tak długo, jak długo nanodrutu pozostają w komorze wzrostu. Jednakże, z chwilą, gdy drutu zostaną wyjęte z komory wzrostu na zewnątrz do ich powierzchni przyłączą się atomy. Mówi się wtedy, że powierzchnia nanodrutów została spasywowana.

Poszukując w ramach niniejszej pracy najkorzystniejszej energii nanodrutów w różnych strukturach oraz z różnymi domieszkami rozpatrywaliśmy sytuację wyłącznie podczas wzrostu. To znaczy, że zerwane wiązania na powierzchni bocznej tych drutów nie zostały wysyczone obcymi atomami. Jeśli zaś chcemy badać warunki występowania ferromagnetyzmu w nanodrutach domieszkowanych jonami manganu, należy mieć na uwadze, że podczas pomiarów właściwości magnetycznych nanodrutu wyjmowane są z komory wzrostu. W związku z tym wszystkie zerwane wiązania na powierzchni zostają spasywowane. W naszych obliczeniach fakt ten został uwzględniony przez analizę nanodrutów, których powierzchnia boczna została spasywowana atomami wodoru.

Wszystkie omawiane wyniki były otrzymane przy założeniu zerowego ciśnienia oraz zerowej temperatury.

## ***Rozdział 3***

### ***Nanodrutu GaAs i InAs***

Rozdział ten poświęciłam systematycznej i szczegółowej analizie stabilności nanodrutów z arsenku galu oraz arsenku indu oraz dokładnej analizie teoretycznej ich struktury krystalicznej i elektronowej. W szczególności omówiłam zastosowaną przez nas metodę otrzymywania teoretycznie takich quasi-jednowymiarowych obiektów, rozpatrzyłam zależność struktury krystalicznej nanodrutów od ich średnicy, zbadalam warunki występowania fazy wurcytu oraz błędów ułożenia, czyli naprzemiennego występowania fazy wurcytu i blendy cynkowej. Ponadto opisałam wybrane metody otrzymywania eksperymentalnie nanodrutów bez defektów typu błędy ułożenia, w tym metodę otrzymywania czysto wurcytowych drutów GaAs opartą na naszych obliczeniach [29].

#### ***3.1. Konstrukcja teoretyczna nanodrutów***

Aby teoretycznie otrzymać model nanodrutu o strukturze blendy cynkowej wzięliśmy kryształ objętościowy, którego komórkę elementarną przedstawiłam na rysunku 1.1 w rozdziale 1, a następnie wycięliśmy z niego drut. Badania musieliśmy więc rozpocząć od opisu kryształów objętościowych arsenku galu oraz arsenku indu, które były punktem wyjścia do dalszej analizy. Ponieważ w literaturze pojawiały się doniesienia o występowaniu fazy heksagonalnej podczas wzrostu nanodrutów z wyżej wymienionych materiałów [55, 56], oprócz analizowania kryształu o strukturze blendy cynkowej dodatkowo skonstruowaliśmy i przeanalizowaliśmy kryształ objętościowy o strukturze wurcytu.

W pierwszym kroku metodami *ab initio* wyznaczyliśmy wartości stałych sieci

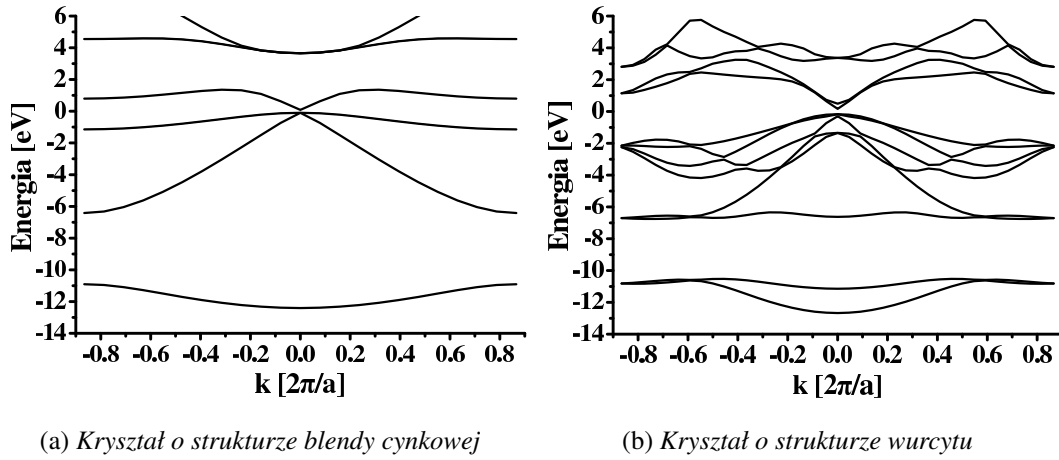
poszczególnych kryształów. Jako wartości początkowe wzięliśmy dane literaturowe przedstawione w rozdziale 1. Na skutek relaksacji położeń atomowych, prowadzącej do układu o najniższej energii, stałe sieci kryształów zmieniły się. Wartości, które otrzymaliśmy przedstawiam w drugiej kolumnie tabeli 3.1. Otrzymane przez nas stałe sieci GaAs o strukturze blendy cynkowej oraz InAs w obu strukturach są większe od danych literaturowych o około 2%. Wyjątek stanowi kryształ GaAs o strukturze wurcytu, dla którego z naszych obliczeń otrzymaliśmy stałą sieci  $a$  mniejszą o około 1%, przy czym wartość stałej sieci  $c$  różni się o mniej niż 1% od wartości eksperymentalnych. W trzeciej kolumnie tabeli umieściłam wartości energii ( $\mu_{bulk}$ ) przypadające na parę kation - anion w każdym z analizowanych kryształów objętościowych. Różnica pomiędzy energią kryształu objętościowego o strukturze blendy cynkowej ( $\mu_{bulk}^{zb}$ ) i energią kryształu o struk-

	stałe sieci [nm]		$\mu_{bulk}$ [eV]		$E_g$ [eV]	
	GaAs	InAs	GaAs	InAs	GaAs	InAs
zb	0.5721	0.6166	-8.414	-7.823	0.18	0.0
wz	a = b = 0.4035	a = b = 0.4359	-8.394	-7.810	0.31	0.0
	c = 0.6640	c = 0.7150				

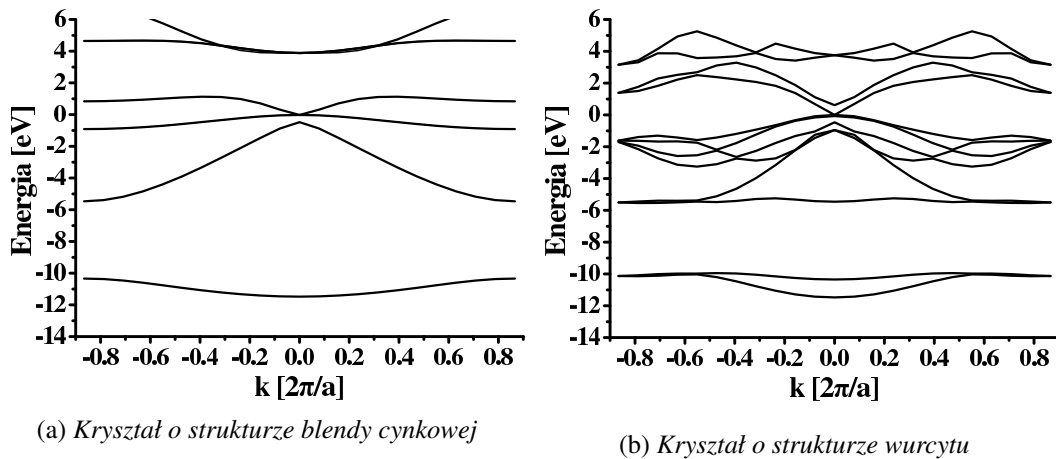
Tab. 3.1: Podstawowe dane kryształów objętościowych GaAs i InAs o strukturze odpowiednio blendy cynkowej i wurcytu.

turze wurcytu ( $\mu_{bulk}^{wz}$ ) w przypadku GaAs jest rzędu 20 meV na parę kation - anion. Dla InAs wartość różnicy tych energii jest rzędu 13 meV na parę. Otrzymane wartości są porównywalne z raportowanymi w literaturze. Chin-Yu Yeh w swojej pracy [57] w przypadku GaAs otrzymał różnicę energii rzędu 24 meV na parę atomów. Podobną wartość (23 meV na parę atomów) uzyskał Misao Murayama, [58]. Toru Akiyama w pracy [10] otrzymał niższe wartości. W przypadku GaAs wyznaczona przez niego różnica energii była rzędu 17 meV na parę atomów, a w przypadku InAs rzędu 11 meV na parę atomów. Różnice pomiędzy wszystkimi wartościami mogą pochodzić z zastosowania różnych przybliżeń wyznaczania członów korelacji - wymiany.

W kolejnym kroku dla każdego z kryształów objętościowych wyznaczyliśmy strukturę pasmową. Strukturę pasmową wyznaczoną zarówno dla kryształu o strukturze blendy cynkowej jak i dla wurcytu w obu rozważanych materiałach przedstawiłam na rysunkach 3.1 i 3.2. Struktury te zostały przedstawione w taki sposób,



Rys. 3.1: Struktura pasmowa kryształu objętościowego GaAs o strukturze (a) blendy cynkowej, (b) wurcytu. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego.

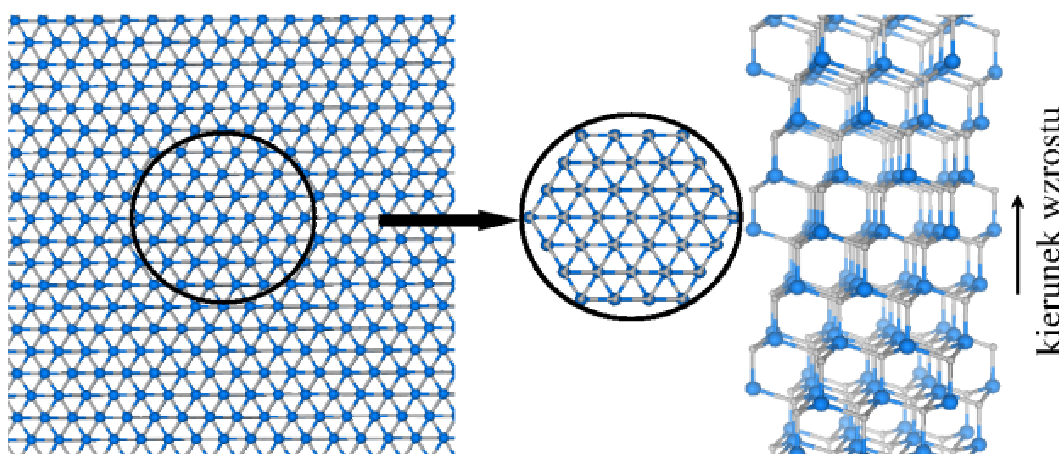


Rys. 3.2: Struktura pasmowa kryształu objętościowego InAs o strukturze (a) blendy cynkowej, (b) wurcytu. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego.

aby zero na skali energii odpowiadało poziomowi Fermiego. We wszystkich strukturach pasmowych zaobserwowaliśmy wyraźnie zaznaczone pasma przewodnictwa oraz walencyjne pochodzące zarówno od lekkich jak i ciężkich dziur. Zgodnie z literaturą, otrzymaliśmy proste przerwy energetyczne w punkcie  $\Gamma$  ( $k=0$ ). Jest powszechnie wiadome, że przerwy energetyczne wyznaczone przy pomocy teorii funkcjonału gęstości są zawsze poważnie zaniżone. Jest to spowodowane nieciągłością funkcjonału korelacji i wymiany [59] w używanym pseudopotencjale. Problem ten znany jest w literaturze już od wielu lat [60]. Także w przy-

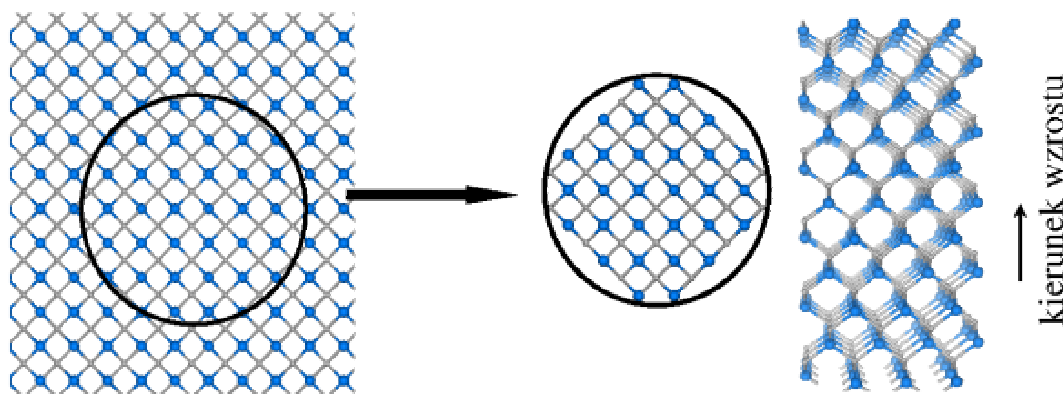
padku obliczeń przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy powyższy problem występuje. Doprowadził on do wartości przerw energetycznych dużo niższych od eksperymentalnych. Obliczone wartości przerwy energetycznej  $E_g$  umieściłam w czwartej kolumnie tabeli 3.1. Zamiast wartości  $1.42\text{ eV}$  dla GaAs, z naszych obliczeń otrzymaliśmy wartość  $0.18\text{ eV}$ , jak pokazałam w tabeli 3.1. W przypadku wąskoprzerwowego InAs ( $E_g=0.36\text{ eV}$ ) powyższy problem doprowadził wręcz do otrzymania zerowej wartości przerwy energetycznej. Każda z otrzymanych przez nas wartości energii obarczona jest pewnym błędem systematycznym związanym z wybraną metodą obliczeniową. Ponieważ w rozważaniach interesują nas tylko różnice energii, oczekujemy, że błędy te będą wzajemnie się redukować i nie będą wpływały znacząco na otrzymywane wyniki.

W kolejnym etapie konstrukcji jednowymiarowych struktur, z każdego z kryształów wycięliśmy nanodrut o kształcie cylindra i zadanym wcześniej promieniu. To



Rys. 3.3: Schemat otrzymywania teoretycznie nanodrutu. Z kryształu objętościowego wycina się nanodrut o kształcie cylindra i heksagonalnym przekroju poprzecznym. Wszystko co znajduje się na zewnątrz zostaje usunięte. W efekcie otrzymano drut, którego widok z góry i boku znajduje się po prawej stronie rysunku. Niebieskie kulki oznaczają kationy, a szare aniony.

znaczy wyrzuciliśmy wszystkie atomy, których odległość od środka cylindra była większa od zadanego promienia. Przekroje poprzeczne wycinanych nanodrutów mogły przyjmować różne kształty, na przykład takie, jak na rysunkach 3.3 lub 3.4. Jednakże, jak później pokażę, najniższe wartości energii otrzymywaliśmy w przypadku nanodrutów o heksagonalnym przekroju poprzecznym. Rozważane przez nas obiekty były zorientowane wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych.

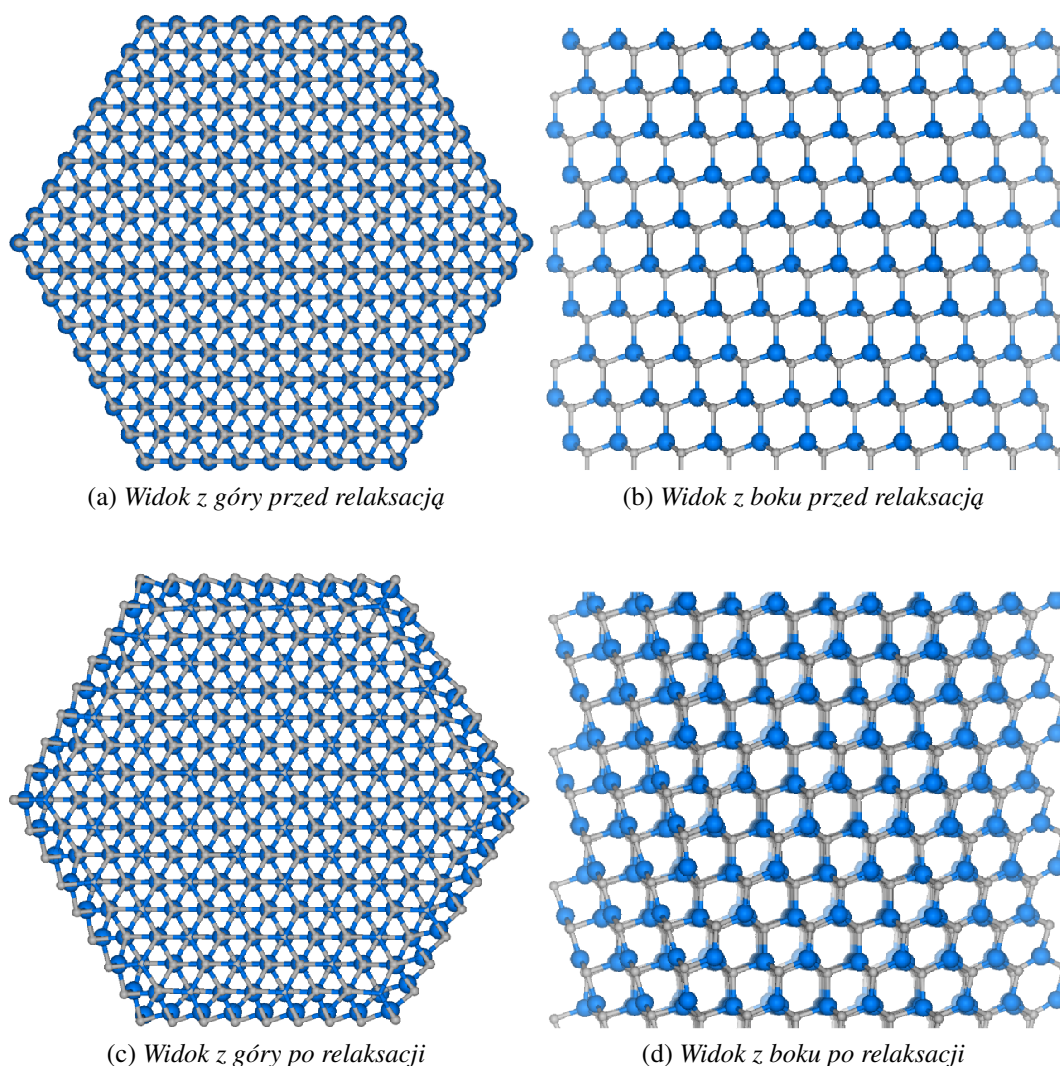


Rys. 3.4: Schemat otrzymywania teoretycznie nanodrutu. Z kryształu objętościowego wycina się nanodrut o kształcie cylindra i kwadratowym przekroju poprzecznym. Wszystko co znajduje się na zewnątrz zostaje usunięte. W efekcie otrzymano drut, którego widok z góry i boku znajduje się po prawej stronie rysunku. Niebieskie kulki oznaczają kationy, a szare aniony.

W przypadku struktury blendy cynkowej były to kierunki:  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  oraz  $\langle 111 \rangle$ , a w przypadku struktury wurcytowej:  $\langle 0001 \rangle$ ,  $\langle \bar{1}100 \rangle$ ,  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . Komórka elementarna najmniejszego otrzymanego w ten sposób quasi-jednowymiarowego obiektu zawierała jedynie 12 atomów, podczas gdy w komórce elementarnej największego z nich było aż 3578 atomów. Odpowiadało to obiektom o średnicach w zakresie od 0.52 do 10.3 nm. Aby zapobiec oddziaływaniu z nanodrutem w sąsiedniej komórce, każdy z nanodrutów został otoczony obszarem próżni o grubości około 1.3 nm.

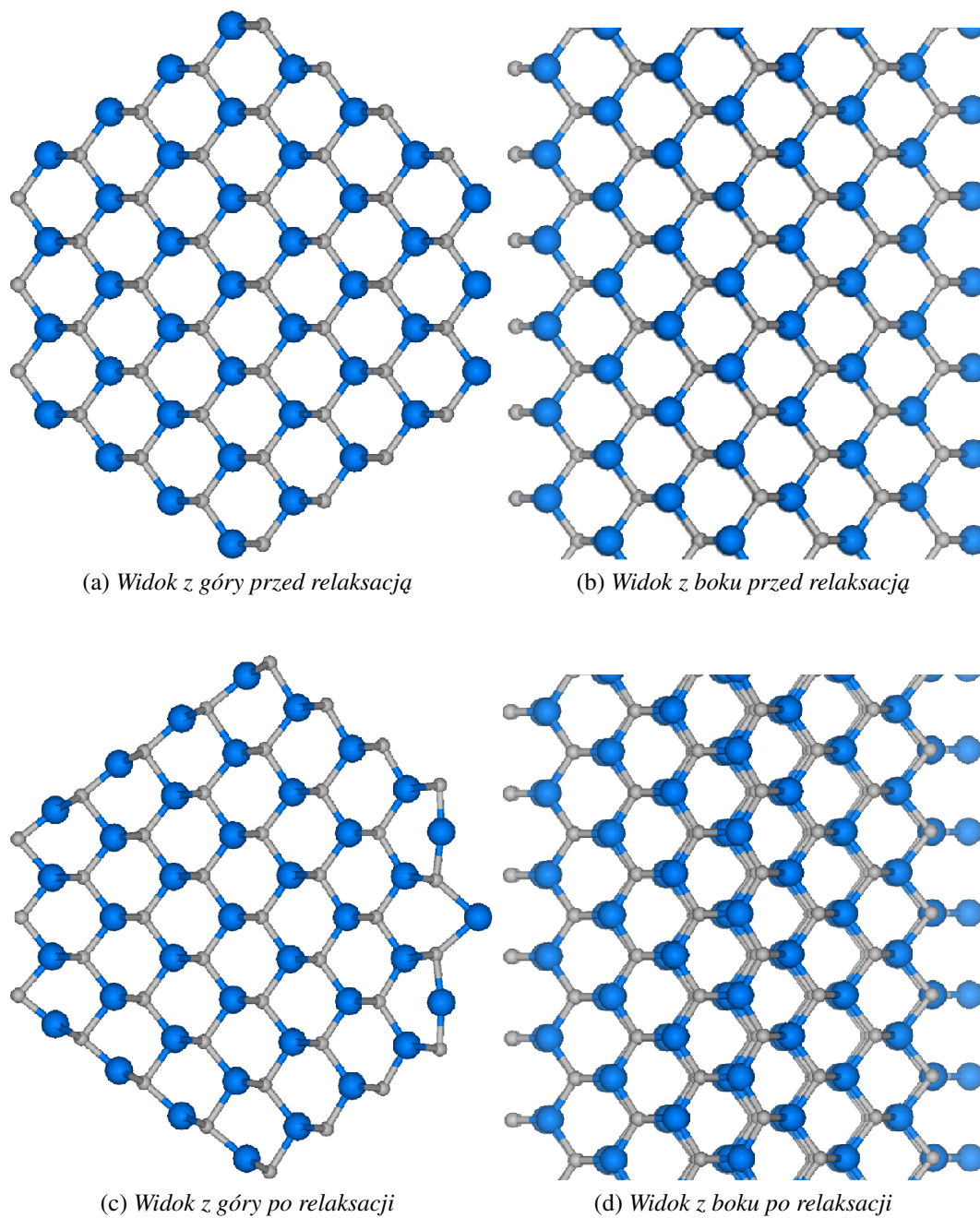
Następnie przeprowadziliśmy obliczenia całkowitej energii naszego układu, to jest komórki elementarnej nanodrutu. Obliczenia wykonaliśmy wykorzystując pakiet obliczeniowy VASP. Człony odpowiadające za oddziaływanie korelacji i wymiany pomiędzy elektronami opisywaliśmy w ramach przybliżenia uogólnionych gradientów. Położenia atomowe relaksowaliśmy przy pomocy techniki sprzężonego gradientu do momentu, gdy wypadkowe siły działające na każdy z atomów były nie większe niż 0.001 eV/nm. Z powodu ograniczeń dostępnych mocy komputerowych średnice nanodrutów, dla których faktycznie mogliśmy przeprowadzić obliczenia osiągały maksymalnie 5.5 nm, co odpowiadało 620 atomom w komórce elementarnej.

Podczas relaksacji położenia atomowych zezwoliliśmy na pełną rekonstrukcję wiązań na powierzchni nanodrutów. Na rysunkach 3.5-3.7 pokazałam widok z góry i z boku przykładowych nanodrutów zarówno przed jak i po relaksacji. Jak można zauważyć, porównując części a i b tych rysunków z częściami c i d, w wyniku



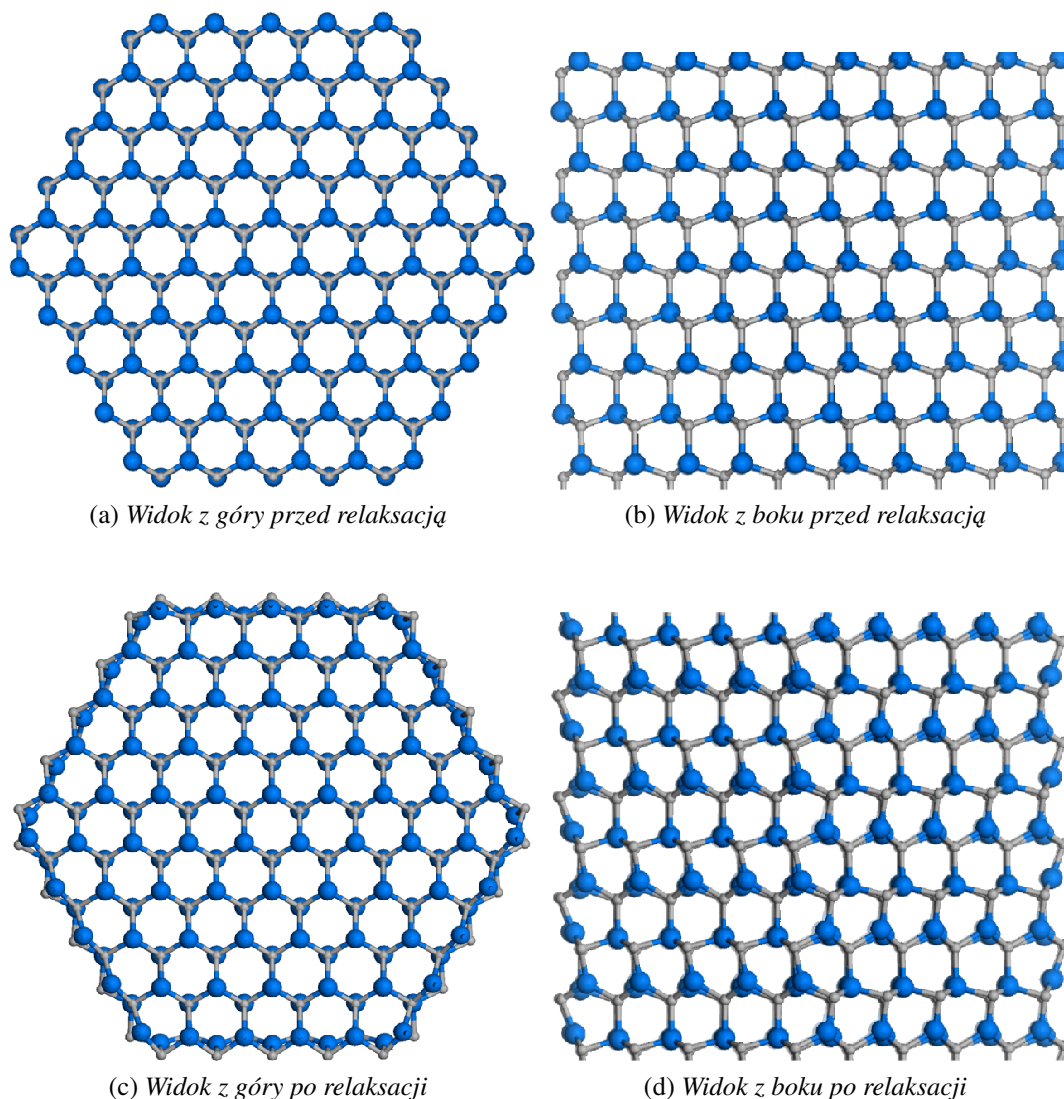
Rys. 3.5: Nanodrut o strukturze blendy cynkowej zorientowany wzdłuż kierunku krystalograficznego  $\langle 111 \rangle$ . Średnica nanodrutu jest równa  $d = 3.8$  nm. Niebieskie kulki oznaczają kationy, a szare aniony.

rekonstrukcji wiązań zmiany położenia atomowych nastąpiły głównie na powierzchni drutu. Atomy wewnętrzne pozostały w położeniach odpowiadających kryształowi objętościowemu. Kationy znajdujące się na powierzchni drutów wykazywały tendencję do wypłaszczenia swoich wiązań. Takie powierzchniowe kationy, które straciły jeden elektron, preferują hybrydyzację podobną do  $sp^2$  i dlatego wypłaszczają swoje wiązania. Natomiast pasmo pochodzące od anionowego zerwanego wiązania jest w pełni zapełnione i w efekcie dla tego atomu energetycznie korzystniejsze jest tworzenie wiązań ze swoimi trzema orbitalami  $p$  [61].



Rys. 3.6: Nanodrut o strukturze blendy cynkowej i średnicy  $d = 2.5$  nm zorientowany wzdłuż kierunku krystalograficznego  $\langle 110 \rangle$ . Niebieskie kulki oznaczają kationy, a szare aniony.

Jak omawiałam w rozdziale 2, z istnieniem powierzchni wiąże się obecność atomów z zerwanymi wiązaniami. Powierzchnie boczne nanodrutów zoriento-



Rys. 3.7: Nanodrut o strukturze wurcytu zorientowany wzdłuż kierunku krystalograficznego  $\langle 0001 \rangle$ . Średnica nanodrutu jest równa  $d = 3.7 \text{ nm}$ . Niebieskie kulki oznaczają kationy, a szare aniony.

wanych wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych mają różną liczbę zerwanych wiązań. Każde zerwane wiązanie daje wkład do całkowitej energii nanodrutu. Zatem im więcej dany drut będzie miał zerwanych wiązań na swojej powierzchni bocznej, tym większa będzie jego energia. Po dokładnej analizie powierzchni bocznych nanodrutów zaobserwowaliśmy, że najmniej zerwanych wiązań mają nanodrutu o strukturze wurcytu zorientowane wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$ . Co jest nie mniej ważne, w obiektach o strukturze blendy cynkowej zorientowa-

nych wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$  i posiadających heksagonalny przekrój poprzeczny, w narożach przekroju poprzecznego zaobserwowaliśmy atomy z dodatkowym zerwanym wiązaniem. Ponadto okazało się, że liczba tego typu atomów jest stała i nie zależy od średnicy nanodrutu.

### 3.2. *Badanie stabilności nanodrutów w zależności od struktury krystalicznej*

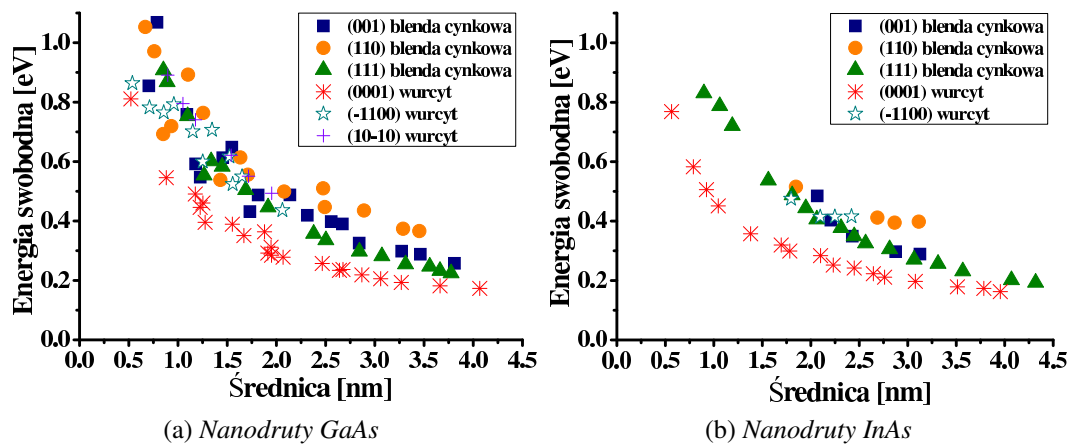
Aby znaleźć najbardziej stabilne nanodrutu porównaliśmy ich energie. W celu określenia kosztu energetycznego utworzenia nanodrutu, zarówno wurcytowego jak i o strukturze blendy cynkowej, porównywaliśmy ich energie względem energii kryształu objętościowego o strukturze blendy cynkowej. Wynika to z faktu, że oba analizowane materiały, GaAs i InAs, krystalizują w tej strukturze. W celu porównania energii drutów wprowadziliśmy, analogicznie do książki „Principles of Surface Physics” Friedhelma Bechstedta [62], pojęcie energii swobodnej nanodrutu ( $\varepsilon_{free}$ ) na parę

$$\varepsilon_{free} = \mu_{NW} - \mu_{bulk}^{zb}. \quad (3.1)$$

Energia swobodna jest różnicą pomiędzy energią nanodrutu ( $\mu_{NW}$ ) a energią kryształu objętościowego ( $\mu_{bulk}^{zb}$ ) liczone na parę kation - anion. Takie zdefiniowanie energii swobodnej narzuca ograniczenie rozważania tylko nanodrutów z równą ilością kationów i anionów. Energia całkowita nanodrutu jest iloczynem energii przypadającej na parę kation - anion ( $\mu_{NW}$ ) oraz liczby takich par  $n$  w analizowanym nanodrucie:

$$E_{tot}^{NW} = n \mu_{NW}. \quad (3.2)$$

Wartość energii swobodnej nanodrutu odzwierciedla koszt energetyczny zerwanych wiązań na powierzchni drutu oraz koszt rekonstrukcji tej powierzchni. Dlatego otrzymane wartości są zawsze dodatnie. Najbardziej stabilnymi strukturami będą oczywiście te o najniższej wartości energii swobodnej  $\varepsilon_{free}$ . Otrzymałą zależność energii swobodnej od średnicy nanodrutu w przypadku GaAs przedstawiałam na rys. 3.8a. Tworzenie teoretycznych modeli nanodrutów dało nam możliwość konstrukcji obiektów o zbliżonych wartościach średnic, ale o różnych kształtach przekroju poprzecznego. Wiązało się to z otrzymaniem obiektów z różną liczbą atomów oraz o różnych energiach swobodnych. Stąd na wykresie dotyczącym na-



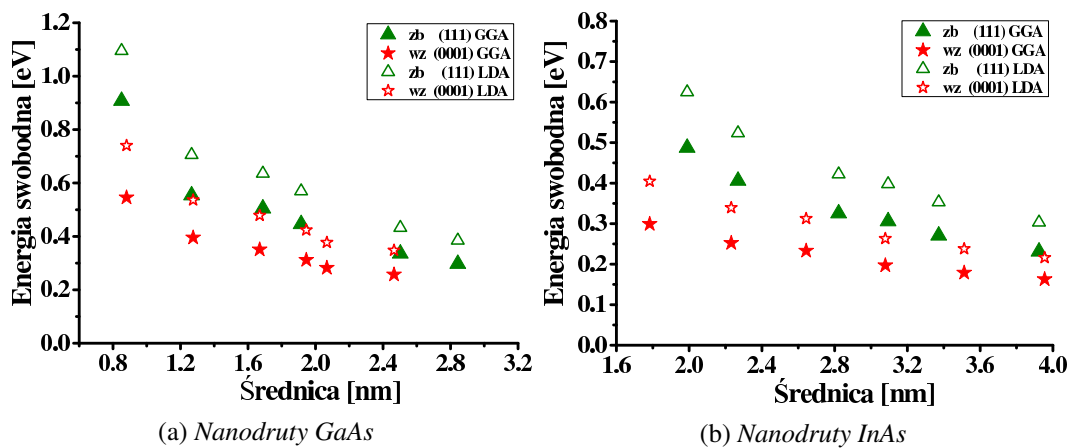
Rys. 3.8: Zależność wyznaczonej energii swobodnej nanodrutów (a) GaAs; (b) InAs w funkcji ich średnicy.

nodrutów GaAs do wartości średnic równych około 2 nm jest takie zagęszczenie punktów. Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowaliśmy, że najniższe wartości energii otrzymujemy dla drutów, których przekrój poprzeczny ma kształt heksagonalny. Dlatego, w przypadku nanodrutów o większych średnicach, rozważaliśmy już tylko takie o heksagonalnym kształcie. W przypadku nanodrutów InAs, przedstawionych na rysunku 3.8b, pokazałam wyniki tylko tych nanodrutów, dla których otrzymywaliśmy najniższe wartości energii swobodnej dla danej średnicy, to znaczy tych o heksagonalnym lub zbliżonym do heksagonu przekroju poprzecznym.

Na wykresach dla obu analizowanych związków widać, że energie swobodne maleją wraz ze wzrostem średnicy rozważanego nanoobiekta. Spowodowane jest to zmniejszaniem się wkładu pochodzącego od powierzchni do energii całkowitej wraz ze wzrostem średnicy. Wiąże się to z coraz większą liczbą atomów znajdujących się w położeniach odpowiadających krysztalowi objętościowemu. W naszych pracach [63, 64], pokazaliśmy, że zarówno w przypadku GaAs jak i InAs, dla danego promienia najniższa energia swobodna zawsze odpowiada nanodrutom o strukturze wurcytu zorientowanym wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$ . Natomiast spośród nanodrutów o strukturze blendy cynkowej najniższe energie odpowiadają obiektom zorientowanym wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Na skali energii znajdują się one nieznacznie powyżej najkorzystniejszych nanodrutów wurcytowych. Wyniki te dobrze tłumaczą doniesienia eksperymentalne o wzroście półprzewodnikowych nanodrutów z materiałów III-V w strukturze wurcytu wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$  oraz

blendy cynkowej wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$  [65, 66]. W pracy [65] Matteo Piccin i współautorzy opisują wzrost nanodrutów GaAs za pomocą metody MBE na różnych podłożach. Średnica otrzymanych przez nich obiektów była rzędu 100 nm. Podczas wzrostu na podłożu GaAs (111)B otrzymali oni idealnie cylindryczne nanodrutry o tej samej średnicy na całej długości. Natomiast wzrost na podłożu GaAs (100) oraz SiO<sub>2</sub> prowadził do nanodrutów o stożkowym kształcie. Badania za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazały, że analizowane obiekty miały strukturę wurcytu i zorientowane były wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$ . Natomiast Ann Persson i współpracownicy w pracy [66] donoszą o wzroście za pomocą metody epitaksji z wiązki chemicznej (chemical beam epitaxy – CBE) nanodrutów GaAs o strukturze blendy cynkowej zorientowanych wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$ , niezależnie od zastosowanego przez nich stosunku kationów do anionów podczas wzrostu.

Na początku niniejszej pracy doktorskiej pisałam o wyborze metody przybliżania członu energii korelacji - wymiany. W tym miejscu, chciałabym przedstawić wyniki porównania energii swobodnej nanodrutów w funkcji ich średnicy dla członów korelacyjno - wymiennych liczonych w ramach przybliżenia GGA oraz LDA zaprezentowałam na rysunku 3.9.



Rys. 3.9: Porównanie energii swobodnej nanodrutów (a) GaAs; (b) InAs w funkcji ich średnicy wyznaczonej w ramach przybliżenia GGA oraz LDA.

Aby niepotrzebnie nie zamazywać wykresów przedstawiłam kilka wybranych punktów dla najbardziej korzystnych energetycznie obiektów w każdej ze struktur krystalograficznych. Należy zauważyć, że obliczenia dokonane przy pomocy przybliżenia lokalnej gęstości są jakościowo zgodne z wcześniej prezentowanymi

wynikami otrzymanymi za pomocą przybliżenia uogólnionych gradientów. Mianowicie, w przypadku obliczeń LDA zarówno dla nanodrutów GaAs jak i InAs również otrzymaliśmy, że dla danego promienia niższe wartości energii swobodnej odpowiadają przypadkowi nanodrutów o strukturze wurcytu zorientowanych wzdłuż kierunku krystalograficznego  $\langle 0001 \rangle$ . Zachowana jest także tendencja malejąca wartości energii wraz ze wzrostem średnicy rozważanych nanoobjektów. Sugeruje to, że otrzymane przez nas wyniki mają charakter ogólny i nie zależą od sposobu wyznaczania członu korelacji - wymiany.

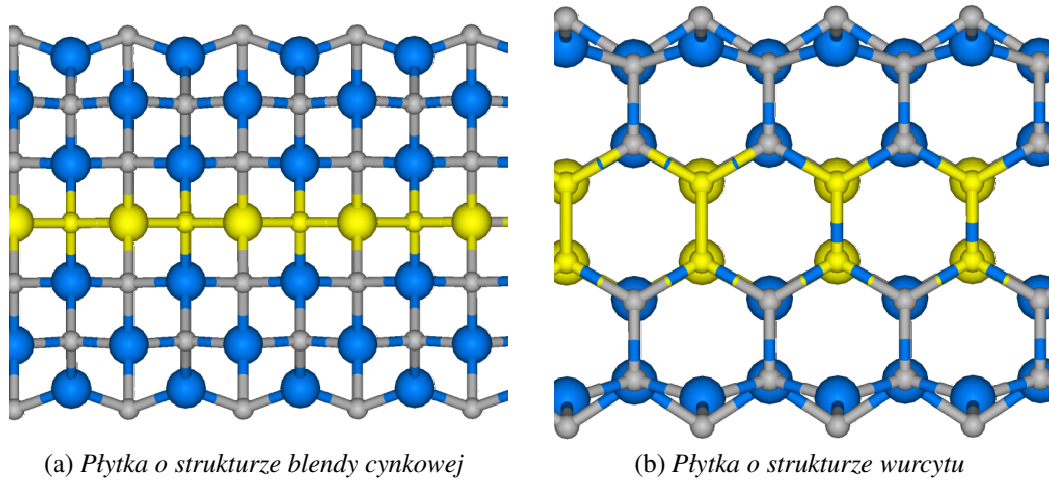
### 3.3. Szacowanie energii nanodrutów z większymi średnicami

Przedstawione wyżej wyniki dotyczą nanodrutów o średnicach do 5 nm, to jest obiektów o rozmiarach, które są bardzo trudne do otrzymania w eksperymencie. Średnice najczęściej otrzymywanych nanodrutów są rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Jednak, jak już wspomniałam, z powodu zbyt dużej ilości atomów w komórce elementarnej, tak dużych struktur nie byliśmy w stanie modelować. Dlatego, aby przewidzieć zależność energii swobodnej od średnicy nanodrutu w przypadku większych średnic, oszacowaliśmy jej wartość metodami przybliżonymi. Ponieważ w nanodrutach powierzchnie boczne odgrywają bardzo znaczącą rolę, naturalnym podejściem oszacowania energii drutu było przybliżenie jej poprzez sumę energii odpowiedniego kryształu objętościowego zawartego we wnętrzu nanodrutu oraz energii powierzchni bocznej drutu wyznaczonych na parę anion-kation:

$$\tilde{\mu}_{NW} = \mu_{bulk} + \varepsilon_{pow}. \quad (3.3)$$

Na podstawie otrzymanych wcześniej wyników, do dalszej analizy wybraliśmy tylko dwa najbardziej korzystne energetycznie rodzaje nanodrutów – wurcytowe zorientowane wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$  oraz te o strukturze blendy cynkowej zorientowane wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Na początek, w każdym z rozważanych obiektów określiliśmy kierunki krystalograficzne, w których zorientowane były ich powierzchnie boczne. W przypadku drutów o strukturze wurcytu, atomy na powierzchni ustawione są tak, jak na powierzchni zorientowanej wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}20)$ . W nanodrutach o strukturze blendy cynkowej atomy powierzchniowe są ustawione identycznie jak na powierzchni zorientowanej wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}0)$ .

Następnie, aby wyznaczyć energie tych powierzchni, wycięliśmy z odpowiednich kryształów objętościowych płytki, których powierzchnie miały wyżej wspomniane orientacje - rysunek 3.10. Grubość płytki o strukturze blendy cynkowej była



Rys. 3.10: Płytkę o strukturze (a) blendy cynkowej zorientowaną wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}0)$ ; (b) wurcytu zorientowaną wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}20)$ . Atomy zaznaczone na żółto zostały unieruchomione w początkowych położeniach.

równoważna siedmiu monowarstwom atomowym, a tej o strukturze wurcytu ośmiu monowarstwom. Każda z nich została otoczona obszarem próżni, który odpowiadał siedmiu monowarstwom. Taka konstrukcja płytek zapewniła posiadanie dwóch identycznych powierzchni. W celu zachowania symetrii atomy wewnątrz płytki zostały unieruchomione w swoich położeniach w strukturze blendy cynkowej w jednej, środkowej warstwie (na rysunku zaznaczone kolorem żółtym). W strukturze wurcytowej, która składa się z parzystej liczby warstw, aby zachować symetrię musieliśmy unieruchomić atomy w dwóch warstwach. Następnie zrelaksowaliśmy położenia pozostałych atomów tych płytek i wyznaczyliśmy energie powierzchni zgodnie ze wzorem:

$$2\gamma_{pow} A^S = E_{slab}^i - \mu_{bulk}^i N_{par}, \quad (3.4)$$

gdzie  $E_{slab}^i$  odpowiada energii całkowitej płytki,  $A^S$  polu powierzchni płytki,  $i$  oznacza albo kryształ o strukturze blendy cynkowej albo wurcytu, a  $N_{par}$  odpowiada liczbie par kation - anion w danej płytce. Tak definiując energię powierzchni otrzymaliśmy wartość energii przypadającą na jednostkę powierzchni. Wyniki dla obu rodzajów struktur zarówno w przypadku GaAs jak i InAs zebrałam w tabeli 3.2.

związek	$\gamma_{pow}^{zb}$ (meV/nm <sup>2</sup> )	$\gamma_{pow}^{wz}$ (meV/nm <sup>2</sup> )
GaAs	0.37	0.33
InAs	0.29	0.25

Tab. 3.2: Wartości energii powierzchni o strukturze blendy cynkowej i wurcytu dla GaAs i InAs.  $\gamma_{pow}^{zb}$  oznacza energię powierzchni zorientowanej wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}0)$ , zaś  $\gamma_{pow}^{wz}$  oznacza energię powierzchni zorientowanej wzdłuż kierunku  $(1\bar{1}20)$ .

Porównując otrzymane wartości można zobaczyć, że zarówno dla GaAs jak i InAs niższe wartości energii otrzymaliśmy dla powierzchni o strukturze wurcytu. Dlatego właśnie w przypadku cienkich drutów, gdzie dominującą rolę odgrywa powierzchnia, korzystniejsze energetycznie są nanodrutry wurcytu.

Wartości energii tych powierzchni, które zostały otrzymane w ramach przybliżenia uogólnionych gradientów, są niższe od otrzymywanych w ramach przybliżenia lokalnej gęstości dla GaAs [61, 67] i InAs [68]. W artykułach tych wartość energii zrelaksowanej powierzchni  $(1\bar{1}0)$  w przypadku GaAs była równa  $0.5 \text{ meV/nm}^2$ , a dla InAs  $0.41 \text{ meV/nm}^2$ . Zauważmy jednak, że podobnie do wyników otrzymanych w ramach niniejszej pracy, energia powierzchni arsenku indu jest niższa niż arsenku galu. Różnice dotyczące wartości bezwzględnych energii powierzchni otrzymanych w wyżej wymienionych artykułach oraz niniejszej pracy pochodzą, jak już wspomniałam, wyłącznie z użycia innego przybliżenia członu odpowiedzialnego za energię korelacji - wymiany.

Następnie otrzymane wartości energii powierzchni wykorzystaliśmy do oszacowania energii swobodnej ( $\tilde{\epsilon}_{free}$ ) nanodrutów. Rozważając nanodrutry o strukturze blendy cynkowej korzystaliśmy ze wzoru:

$$\tilde{\epsilon}_{free} = \frac{\gamma_{pow} A^{NW}}{N_{par}}, \quad (3.5)$$

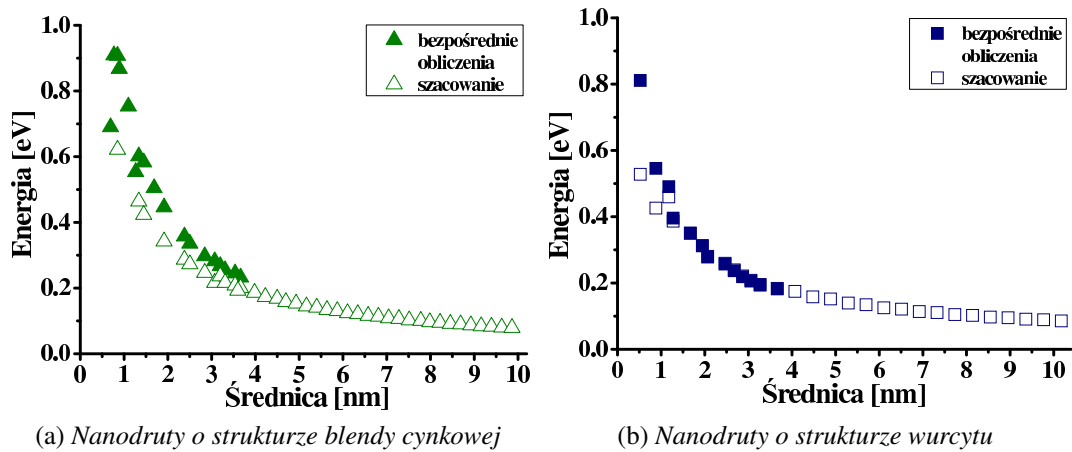
a analizując nanodrutry wurcytowe ze wzoru:

$$\tilde{\epsilon}_{free} = \frac{\gamma_{pow} A^{NW}}{N_{par}} + \mu_{bulk}^{wz} - \mu_{bulk}^{zb}. \quad (3.6)$$

Użycie różnych wzorów dla drutów o strukturze blendy cynkowej i wurcytu wynika z faktu, że przy obliczaniu wartości  $\epsilon_{free}$  bezpośrednio z symulacji odnosiliśmy się do jednego, wspólnego punktu odniesienia, jakim był kryształ objętościowy o strukturze blendy cynkowej. Natomiast do wyznaczenia wartości

energii  $\gamma_{pow}$  powierzchni o strukturze wurcytu odnieśliśmy się do wartości energii kryształu objętościowego o tej strukturze. Z tego powodu musieliśmy uwzględnić różnicę pomiędzy energiami obu kryształów objętościowych.

Wyniki takiego szacowania energii swobodnej w funkcji średnicy nanodrutu porównaliśmy z wcześniejszymi wynikami z bezpośrednich obliczeń *ab initio*. Porównanie zestawiam na rysunkach 3.11b i 3.11a.

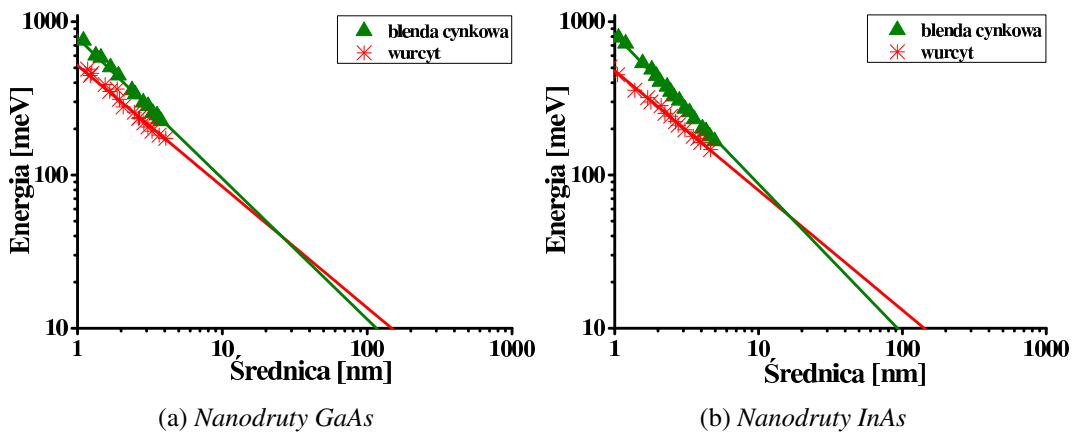


Rys. 3.11: Porównanie wartości energii swobodnej nanodrutów o strukturze (a) blendy cynkowej; (b) wurcytu szacowanej przy pomocy energii powierzchni bocznej i obliczonej metodami *ab initio*.

Z wykresu 3.11b widać, że szacowanie wartości energii swobodnej nanodrutu o strukturze wurcytu poprzez sumę energii kryształu objętościowego i powierzchni jest zgodne z wartościami energii otrzymanymi z bezpośrednich symulacji. Analizując nanodrutu o strukturze blendy cynkowej nie zaobserwowaliśmy takiej zgodności pomiędzy wynikami otrzymanymi bezpośrednio z obliczeń i z powyższego szacowania. Dokładna analiza powierzchni bocznej drutu wykazała, że w przypadku struktury blendy cynkowej w narożach przekroju poprzecznego nanodrutu znajdują się atomy z dodatkowym zerwanym wiązaniem. Na powierzchni płytki, oczywiście, nie ma tych atomów i nie były one uwzględniane w naszych obliczeniach energii powierzchni. Stąd wynikają różnice w wartościach energii. Należy podkreślić, że w nanodrutach o strukturze wurcytu nie występują atomy z dodatkowym zerwanym wiązaniem. Stąd zaprezentowany model przybliżania energią powierzchni działa poprawnie. Widzimy zatem, że powyższe przybliżenie energii swobodnej nanodrutu przez sumę energii kryształu objętościowego i energię powierzchni bocznej nie może służyć do szacowania różnicy pomiędzy energią

swobodną nanodrutu o strukturze blendy cynkowej i wurcytu o większych promieniach.

W związku z powyższym, jedynym sposobem aby przewidzieć i porównać ze sobą energie nanodrutów ze średnicami rzędu kilkudziesięciu nanometrów, pozostała ekstrapolacja wyników otrzymanych z symulacji. Rezultat takiej ekstrapolacji dla nanodrutów z GaAs oraz InAs przedstawiłam odpowiednio na rysunkach 3.12a i 3.12b. Wyniki przedstawione zostały w skali logarytmicznej.



Rys. 3.12: Porównanie zależności ekstrapolowanej energii swobodnej nanodrutów (a) GaAs; (b) InAs o strukturze wurcytu i blendy cynkowej od ich średnicy.

Zysk energetyczny otrzymany dla nanodrutów o strukturze wurcytu, zarówno z arsenku galu jak i arsenku indu, zmniejsza się wraz ze wzrostem ich średnicy. Przy średnicach większych niż około 100 nm, nanodrutom korzystniej energetycznie jest mieć strukturę blendy cynkowej. Takie zachowanie było oczekiwane, ponieważ oba rozważane materiały krystalizują w tej ostatniej strukturze. Pomiędzy obszarami dominacji energetycznej jednej fazy nad drugą znajduje się obszar średnic, dla których różnice energii pomiędzy drutami o strukturze wurcytu i blendy cynkowej są bardzo małe. To może tłumaczyć jednoczesne występowanie obu tych faz, czyli tak zwanych błędów ułożenia, podczas wzrostu drutów w zakresie średnic rzędu kilkudziesięciu nanometrów. Ponadto średnica nanodrutu, dla której pojawiają się takie błędy zależy od materiału. W tabeli 3.3 zestawiałam różnice ekstrapolowanej energii swobodnej ( $\varepsilon_{free}^{zb} - \varepsilon_{free}^{wz}$ ) nanodrutów GaAs i InAs liczonej na parę atomów dla średnic, przy których energie swobodne dla drutu wurcytowego w kierunku  $\langle 0001 \rangle$  i drutu o strukturze blendy cynkowej w kierunku  $\langle 111 \rangle$  stają się porównywalne. Wartości różnic energii przedstawione w tabeli 3.3 są bardzo małe

średnica [nm]	$\varepsilon_{free}^{zb} - \varepsilon_{free}^{wz}$ [meV]	
	GaAs	InAs
10	10.8	8.06
12	7.48	4.37
14	5.24	1.96

Tab. 3.3: Różnice ekstrapolowanej energii swobodnej nanodrutów GaAs i InAs ze średnicami, przy których pojawiają się błędy ułożenia.

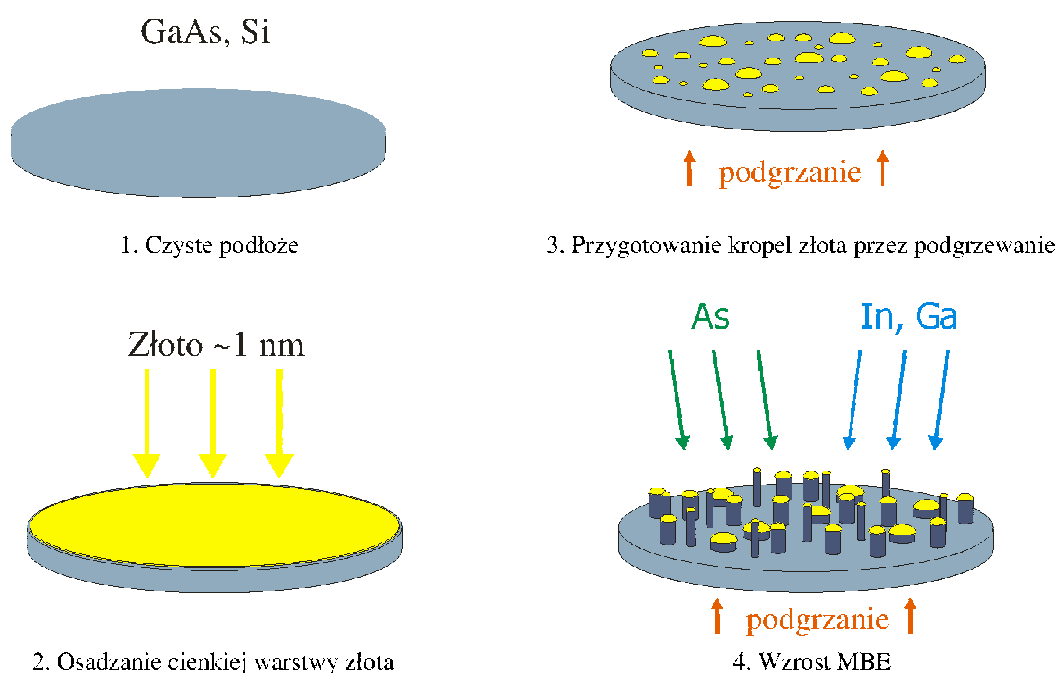
– rzędu pojedynczych  $meV$ . Jest to dużo mniej niż energia termiczna w warunkach wzrostu stosowanych między innymi przez grupę izraelską. Jak już wspomniałam, wzrost odbywał się w temperaturze około  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , co odpowiada energii termicznej rzędu około  $77\text{ }meV$ . Jednakże, gdy policzy się wartości różnic energii kryształów objętościowych liczonych na parę, czyli stabilnych struktur, okazuje się, że są one rzędu  $20\text{ }meV$  i  $13\text{ }meV$  odpowiednio dla GaAs oraz InAs. To także jest dużo mniej niż energia termiczna w danych warunkach wzrostu. W pracy [69] Chin-Yu Yeh pokazał teoretycznie, że ZnS staje się niestabilny i wymiennie zmienia strukturę z blendy cynkowej na wurcyt i z powrotem w temperaturach wyższych niż  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , przy różnicy energii przypadającej na parę kation - anion rzędu  $6\text{ }meV$ . Mając z jednej strony kryształy objętościowe GaAs oraz InAs, z drugiej kryształ ZnS, sformułowaliśmy następujące energetyczne kryterium stabilności nanodrutów: gdy różnice energii pomiędzy strukturą blendy cynkowej i wurcytu są większe niż około  $10\text{ }meV$ , nanodrutu mają tylko jedną fazę - są stabilne krystalograficznie. Natomiast gdy różnice te spadają do kilku  $meV$ , struktura nanodrutu staje się niestabilna - w analizowanym nanoobiekcie pojawiają się obie fazy jako błędy ułożenia czy też zbliżniaczenia, [70]. Przedstawione w tabeli wyniki teoretyczne wskazują, że dla danego promienia wartości różnic ekstrapolowanej energii są mniejsze w przypadku drutów InAs niż GaAs. To znaczy, że struktura czysto wurcytowa powinna być obserwowana dla większych średnic w nanodrutach GaAs. Stosując sformułowane powyżej kryterium stabilności struktury nanodrutów przewidzieliśmy, że w przypadku nanodrutów InAs błędy ułożenia będą pojawiać się już dla średnic rzędu  $10\text{--}12\text{ }nm$ , podczas gdy w przypadku drutów GaAs dopiero przy średnicach rzędu około  $15\text{ }nm$ . Okazało się, że wyniki tej ekstrapolacji nadspodziewanie dobrze zgadzają się z rzeczywistością.

Otrzymane wyniki teoretyczne porównaliśmy mianowicie z wynikami ekspery-

mentalnymi. Do porównania istotne było, aby te jednowymiarowe struktury otrzymane w eksperymencie miały różne średnice, ale wzrastane były w takich samych warunkach. Nanodrutu, z którymi się porównywaliśmy, zostały otrzymane w grupie dr Hadas Shtrikman w Instytucie Weizmanna w Izraelu. Obiekty te wzrastane były metodą MBE za pomocą mechanizmu VLS [29].

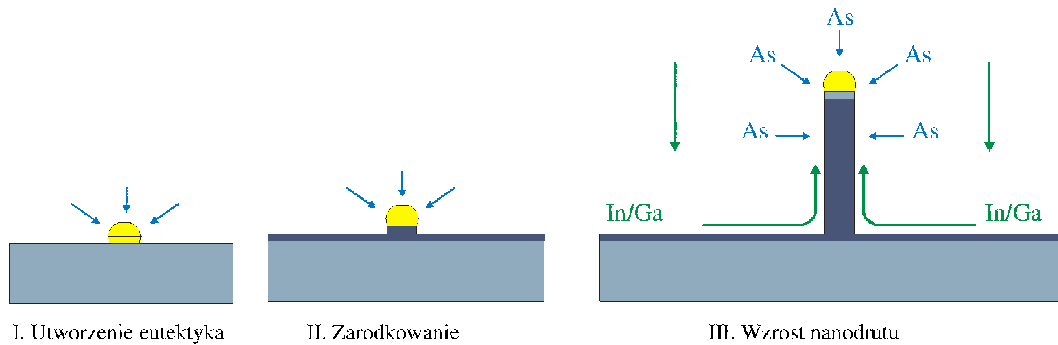
Mechanizm VLS został zaproponowany w 1964 roku dla wzrostu wąsów (whiskers) krzemowych z fazy gazowej w obecności ciekłej kropli złota umieszczonej na podłożu krzemowym [1]. Ciekła kropla metalu jest katalizatorem wzrostu 3D.

Wytwarzanie kropli złota oraz wzrost nanodrutów metodą MBE za pomocą mechanizmu VLS schematycznie przedstawiłam na rysunku 3.13 i 3.14. Na przy-



Rys. 3.13: Schemat wytwarzania kropli złota i wzrostu nanodrutów metodą MBE za pomocą mechanizmu VLS.

gotowanym wcześniej podłożu osadza się cienką, o grubości około 1 nm, warstwę złota. Następnie podłoże to zostaje podgrzane do temperatury około 600°C. W efekcie na powierzchni tworzą się krople złota o różnych rozmiarach. W kolejnym kroku podłoże z utworzonymi już na nim kroplami złota zostaje umieszczone w komorze wzrostu maszyny MBE i krople złota bombardowane są strumieniem atomów Ga/In



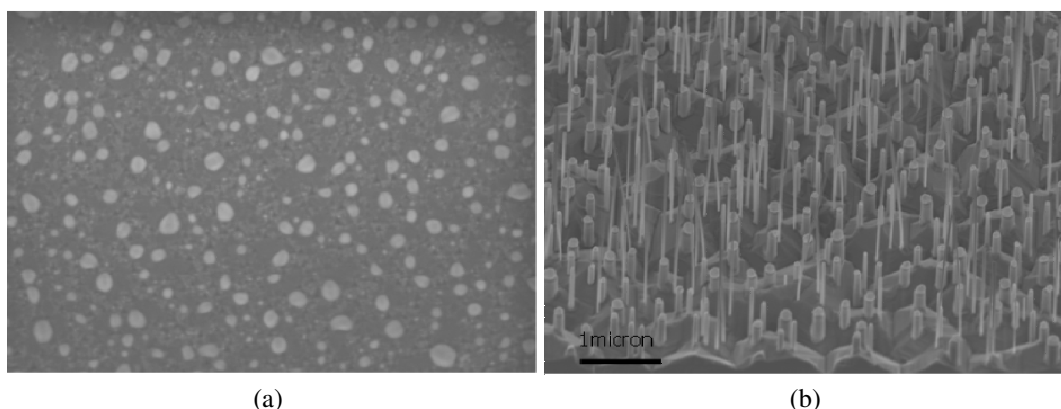
Rys. 3.14: Schemat wzrostu nanodrutów metodą MBE za pomocą mechanizmu VLS.

oraz As z komórek efuzyjnych.

Sam mechanizm VLS składa się z trzech etapów. Po pierwsze, krople złota pochłaniają wprowadzane do układu atomy galu i tworzą płynną mieszaninę - eutektyk galu i złota, patrz punkt I na rysunku 3.14. Proces pochłaniania zachodzi do momentu osiągnięcia przesylenia tej mieszaniny atomami galu. Wtedy następuje zarodkowanie - z mieszaniny wytrąca się gal i łączy z obecnym w otoczeniu arsenem. Dalsze dostarczanie atomów galu oraz arsenu powoduje wzrost nanodrutów, punkt III na rysunku 3.14.

Druty wzrastane przez dr Shtrikman otrzymano podczas wzrostu w temperaturze około  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . W przypadku struktur z arsenku galu wzrost odbywał się na powierzchni GaAs zorientowanej w kierunku (111)B, a w przypadku struktur z arsenku indu na powierzchni InAs (111)B. Ponieważ początkowe krople złota, które były katalizatorem wzrostu, miały różne rozmiary (rysunek 3.15a), w efekcie otrzymane nanodrutu miały różne średnice (rysunek 3.15b).

Systematyczna analiza otrzymanych doświadczalnie obiektów, pozwoliła zauważyć zależność pomiędzy strukturą nanodrutu a jego średnicą. Zauważyliśmy, że jeżeli średnica drutu InAs nie przekraczała około  $10\text{ nm}$ , to miał on strukturę wyłącznie wurcytową. W grubszych nanostrukturach obserwowaliśmy już obecność błędów ułożenia. W przypadku GaAs strukturą wyłącznie wurcytową obserwowano w nanodrutach ze średnicami aż do około  $12$ , a nawet  $15\text{ nm}$ . Obserwacje te potwierdziły zatem nasze przewidywania teoretyczne dotyczące warunków występowania nanodrutów o strukturze czysto wurcytovej oraz istnienia zależności występowania błędów ułożenia od materiału. Omówiona powyżej analiza teoretyczna zależności stabilności struktury krystalicznej nanodrutów od ich



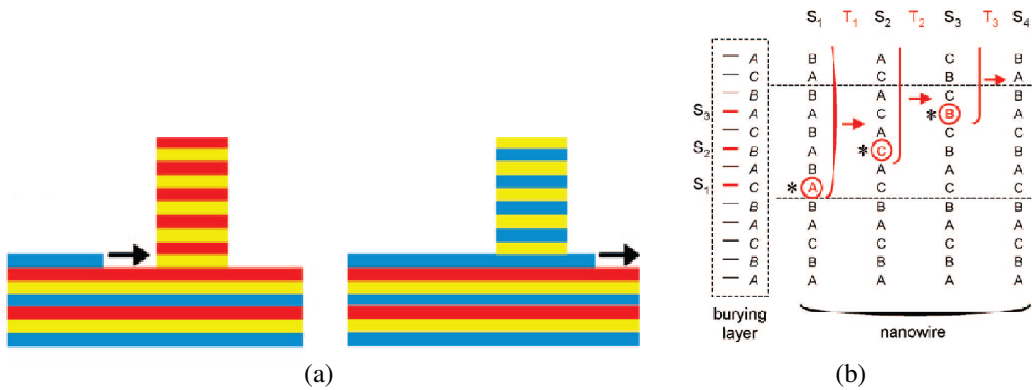
Rys. 3.15: (a) Zdjęcie kropel złota na podłożu GaAs (111)B. Zdjęcie z pracy [29]; (b) Nanodrutu GaAs otrzymane na podłożu GaAs (111)B. Zdjęcie wykonane w grupie dr Shtrikman.

promienia wraz z jej porównaniem z eksperymentem została zaprezentowana na 29 Międzynarodowej Konferencji Półprzewodnikowej ICPS w Rio de Janeiro i opublikowana w pracy [70]

### 3.4. Nanodrutu GaAs i InAs bez defektów

Z punktu widzenia potencjalnych zastosowań rozważanych obiektów wszelkie defekty, do których zaliczają się także błędy ułożenia, są niekorzystne, ponieważ mogą zaburzyć własności optyczne i transportowe nanodrutów. Z tego powodu w ostatnich latach wiele grup pracuje nad doskonaleniem czy też opracowywaniem nowych technik wzrostu nanodrutów bez defektów. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów otrzymywania takich nanoobjektów bez błędów ułożenia jest optymalizacja parametrów wzrostu, takich jak temperatura czy też stosunek liczby kationów do liczby anionów [71, 72].

Interesująca metoda redukcji błędów ułożenia została zaproponowana przez Gilla Patriarche'a i współautorów [73]. W metodzie tej nanodrutu GaAs z błędami ułożenia, czyli na przemian ułożonymi segmentami o strukturze blendy cynkowej i wurcytu, otoczono powłoką AlGaAs. Następnie druty te epitaksjalnie obrastano warstwą GaAs o strukturze blendy cynkowej. Kiedy kolejna monowarstwa obrastająca GaAs dochodzi do powierzchni nanodrutu z segmentem o strukturze wurcytu, ustawienie atomów As w monowarstwie nanodrutu i warstwie obrastającej nie są zgodne, rysunek 3.16. Warstwy atomów Ga znajdujących się poniżej,



Rys. 3.16: (a) Wierzchnia monowarstwa obrastającej warstwy o strukturze blendy cynkowej napotykalająca monowarstwę nanodrutu z atomami w położeniach niezgodnych z warstwą obrastającą. Widok z boku przed transformacją (po lewej) i po (z prawej) transformacji.; (b) Schemat przemiany nanodrutu wurcytowego do blendy cynkowej. Ułożenie monowarstw warstwy obrastającej w strukturze blendy cynkowej znajduje się w polu zaznaczonym przerywaną linią po lewej stronie. W następnych czterech kolumnach pokazano ułożenie monowarstw w nanodrucie na różnych etapach  $S_i$  każdego procesu, wchodzących w skład przekształceń elementarnych  $T_i$ . Końcowe stadium  $S_4$  odpowiada początkowemu etapowi  $S_1$ . Poziom osiągnięty przez warstwę obrastającą na każdym etapie jest oznaczony grubą kreską (warstwa obrastająca) i kółkiem (nanodrut). Nawiasy i strzałki wskazują, które monowarstwy są zmieniane na każdym etapie. Gwiazdki oznaczają położenie szczytu defektów liniowych. Rysunki zostały wzięte z pracy Gilla Patriarche'a [73].

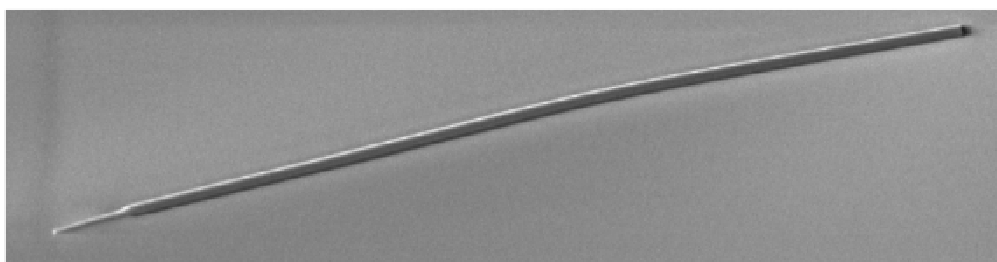
których pozycje są ustalane przez strukturę blendy cynkowej, są takie same dla warstwy obrastającej i nanodrutu. Jak pokazano w pracy [73] niewielkim kosztem energetycznym można zlikwidować takie błędy ułożenia warstwy przez sztywne przesunięcie całej partii nanodrutu znajdującej się powyżej warstwy As. Takie przesunięcie ustawia jednocześnie dwie monowarstwy w położeniach zgodnych ze strukturą blendy cynkowej. Gdy warstwa obrastająca osiąga poziom następnej błędnej warstwy, proces powtarza się.

Jako wynik końcowy wyżej omówionej metody oraz innych opisywanych w publikacjach, otrzymuje się grubsze nanodrutu o strukturze blendy cynkowej, z istotnie zredukowaną liczbą defektów lub w ogóle bez nich.

Nasza współpraca z grupą dr Hadas Shtrikman zaowocowała opracowaniem nowej metody wzrostu drutów bez widocznych błędów ułożenia, ale o strukturze wurcytu zorientowanych wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$  [29]. Jednym z czynników, który przyczynił się do opracowania tej metody były nasze, omówione wcześniej, wyniki teoretyczne. Wskazują one, że bardzo cienkie nanodrutu, ze średnicami do około 10 nm, mają strukturę wyłącznie wurcytową. Z drugiej strony metoda wykorzystwała

fakt eksperymentalny, że gdy druty przekroczą pewną długość, to na ich powierzchniach bocznych zaczyna się wzrost lateralny prowadzący do zwiększania się średnicy. Taki lateralny wzrost na powierzchni bocznej rdzenia prowadzi do powstawania drutów o ołówkowym kształcie.

Ideą naszej metody otrzymywania nanodrutów wurcytowych bez błędów ułożenia było wykorzystanie bardzo cienkich nanodrutów wurcytowych jako rdzenia do dalszego wzrostu grubszych nanodrutów o ołówkowym kształcie - rysunek



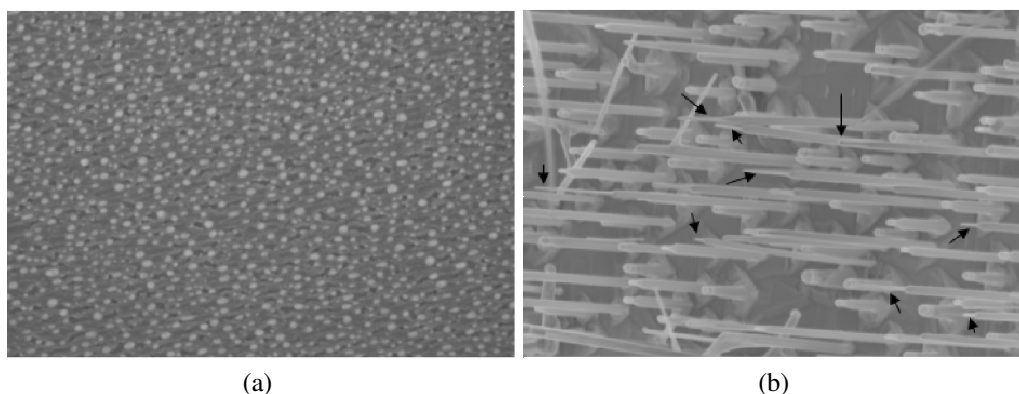
Rys. 3.17: Nanodrut GaAs o ołówkowym kształcie. Zdjęcie zaczerpnięte z pracy opublikowanej w *Nano Letters* [29].

3.17. Zakładając, że cienkie nanodrutury zawierają minimalną liczbę błędów ułożenia, twierdzimy, że grubsze nanodrutury nie będą miały żadnych nowych defektów tego typu, ponieważ podczas wzrostu lateralnego nie mogą tworzyć się nowe defekty. Wytworzenie błędów ułożenia podczas wzrostu lateralnego jest bardzo kosztowne energetycznie, ponieważ wymaga zmiany położenia wielu atomów. Z naszych obliczeń wynika, że różnica energii pomiędzy fazą wurcytu i blendy cynkowej ( $20 \text{ meV}$  i  $13 \text{ meV}$  odpowiednio dla GaAs oraz InAs) jest zbyt mała by zrekomensować koszt energetyczny takiej zmiany położenia w naszych nanodrutach. Inaczej niż było w przypadku wspomnianej wcześniej metody zaproponowanej przez G. Patriarche'a. Tam było to możliwe, gdyż koszt energetyczny zmiany położenia był równoważony przez zysk związany z dostosowaniem się położenia do warstwy obrastającej.

Co więcej, struktura krystalograficzna grubszych, lateralnie otrzymanych przez nas nanodrutów, powinna być wurcytowa z racji, że struktura drutów wykorzystywanych jako rdzenie była wurcytowa. Związane jest to z faktem, że wzrost lateralny podobny jest do niekatalicznego wzrostu epitaksjalnego zachodzącego warstwa po warstwie. Podczas takiego wzrostu struktura jest z góry określona przez strukturę podłoża. Utrzymywanie się struktury podłoża na grubość rzędu kilku mikronów zostało pokazane na przykład przez Elżbietę Janik i współautorów, [74]. W pracy

[74] opisany został wzrost warstwy MnTe o strukturze blendy cynkowej i grubości  $8.5 \mu m$  na podłożu GaAs (001), mimo, że w normalnych warunkach MnTe ma strukturę wurcytu.

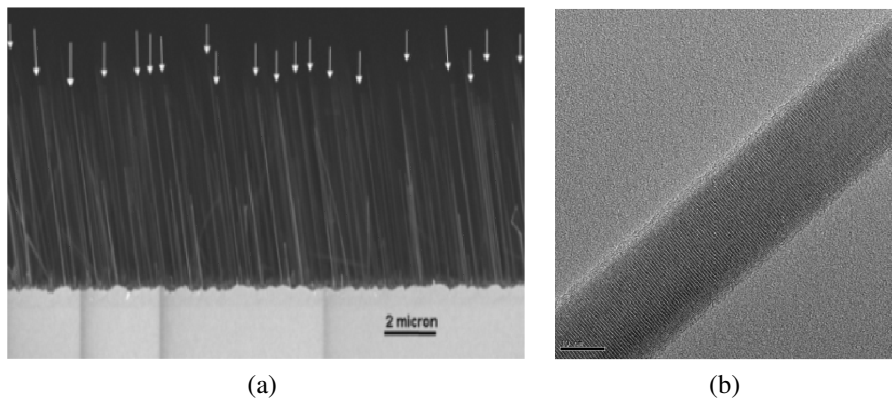
Jednym z kluczowych punktów opisaną wyżej metody wzrostu była umiejętność wytwarzania bardzo małych kropeł złota, które następnie są używane jako katalizatory wzrostu bardzo cienkich rdzeni nanodrutów. Okazuje się, że można sterować rozmiarami kropeł poprzez zmianę podłoża, a w szczególności jego orientację. Jak pokazałam na rys. 3.15a na najczęściej używanym podłożu GaAs (111)B krople złota mają bardzo różne rozmiary i są stosunkowo duże. Prowadzi to do wzrostu drutów z większymi średnicami - rysunek 3.15b. Użycie podłoża zorientowanego wzdłuż kierunku (011) pozwoliło otrzymać matrycę jednorodnie małych kropełek złota (rysunek 3.18a) otrzymanych w takich samych warunkach, jak na podłożu (111)B. Pozwoliło to znacznie zredukować grubość otrzymywanych drutów (rysunek 3.18b) i zwiększyć liczbę cienkich drutów otrzymanych podczas jednego wzrostu. Jeszcze lepsze okazało się podłoże zoriento-



Rys. 3.18: (a) Krople złota na podłożu (011); (b) Ołówkowe nanodrutu GaAs otrzymane na podłożu GaAs (011). Zdjęcia z pracy opublikowanej w *Nano Letters* [29].

wane wzdłuż kierunku (211)B, które ma więcej zerwanych wiązań niż powierzchnia (001). Wynik ten można zrozumieć zauważając, że duża liczba zerwanych wiązań wiąże się z mniejszą ruchliwością powierzchniową atomów złota. Powstrzymuje to małe krople złota, utworzone podczas wygrzewania, przed łączeniem się. W efekcie większe krople nie powstają. Z tego powodu na podłożu (211)B otrzymaliśmy najwięcej drutów ze średnicami nie przekraczającymi  $10 nm$ , strukturą czysto wurcytową i ze znacznie zredukowaną ilością błędów ułożenia.

Następnie cienkie nanodrutu, o orientacji  $\langle 0001 \rangle$ , zostały wykorzystane jako



Rys. 3.19: (a) Ołówkowe nanodrutu GaAs otrzymane na podłożu GaAs (211)B; (b) Struktura nanodrutu otrzymanego na podłożu GaAs (211)B. Obrazy wzięte z pracy opublikowanej w *Nano Letters* [29].

rdzenie do dalszego wzrostu grubszych drutów o ołówkowym kształcie (rys. 3.19a). Warto zauważyć, że wzrost drutów z małych kropeł złota zapewnia szybsze tempo wzrostu w porównaniu do wzrostu grubszych drutów, ponieważ cienkie druty rosną szybciej, [75]. Dodatkowo fakt, że wzrost drutów odbywa się na innej od powszechnie stosowanej orientacji podłoża, sprawia, że druty rosną pod innym kątem względem podłoża ( $73^\circ$  na podłożu (211)B). W efekcie, nanodrutu otrzymane po wzroście lateralnym mają maksymalną długość rzędu  $4\mu\text{m}$  i są dłuższe od odpowiednich nanodrutów o kształcie pręta przynajmniej o 30 %.

### 3.5. Własności elektronowe nanodrutów

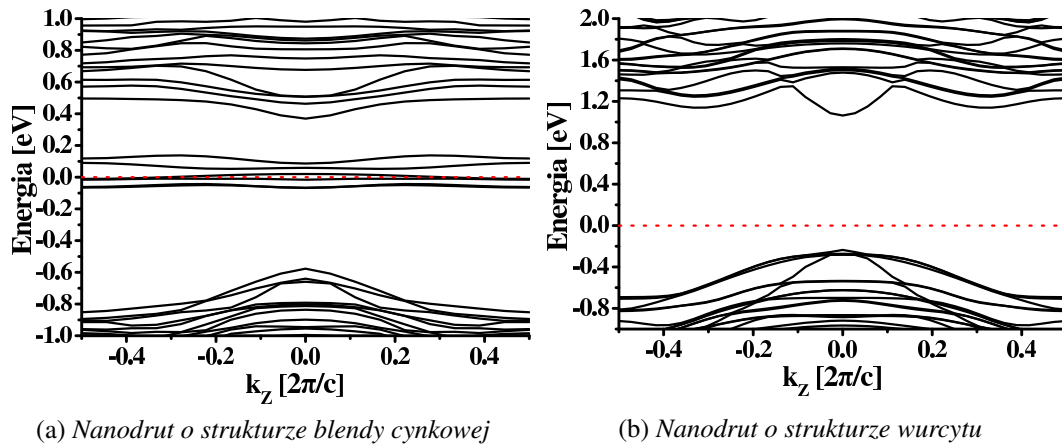
Aby analiza nanodrutów była bardziej kompletna, zbadaliśmy także ich własności elektronowe. W szczególności sprawdziliśmy, jak struktura krystaliczna nanodrutu wpływa na jego strukturę pasmową oraz gęstość ładunku w pasmie walencyjnym, przewodnictwa oraz na położenie poziomu Fermiego. Sprawdziliśmy również wpływ ograniczenia kwantowego na wartość przerwy energetycznej.

#### 3.5.1. Struktura pasmowa

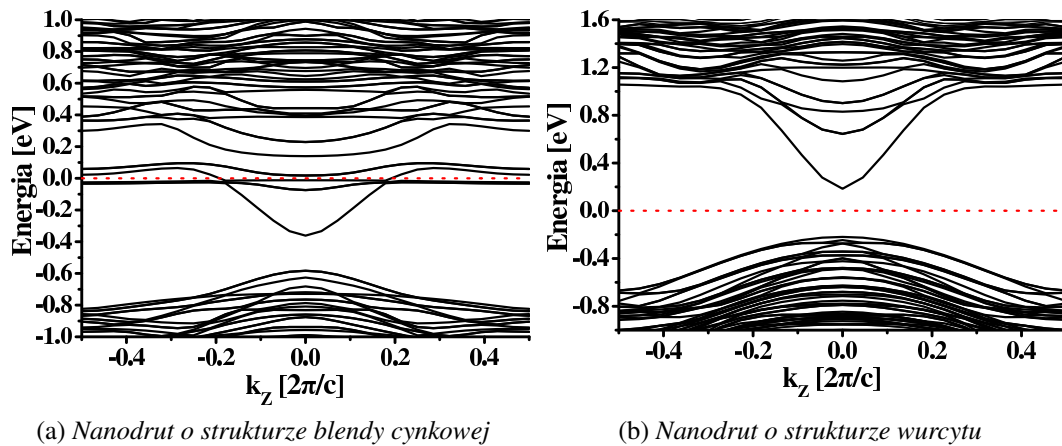
W pierwszej kolejności wyznaczyliśmy struktury pasmowe drutów o najniższych energiach swobodnych, tzn. drutu wurcytowego zorientowanego wzdłuż kierunku  $\langle 0001 \rangle$  oraz drutu o strukturze blendy cynkowej zorientowanego wzdłuż kie-

runku  $\langle 111 \rangle$ .

Na rysunkach 3.20 i 3.21 przedstawiłam zależność energii nanodrutów odpowiednio GaAs oraz InAs o strukturze wurcytu oraz blendy cynkowej od współrzędnej wektora falowego  $k_z$  w kierunku osi nanodrutu.



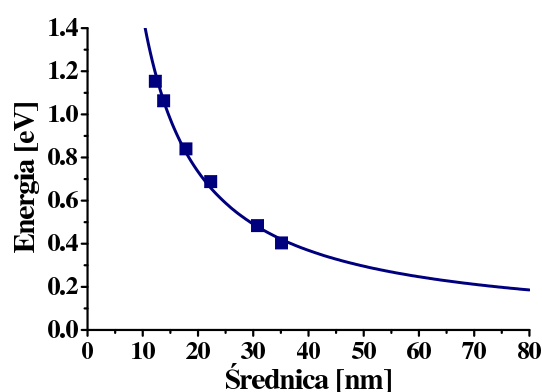
Rys. 3.20: Struktura pasmowa nanodrutu GaAs o średnicy  $d = 2$  nm o strukturze (a) blendy cynkowej; (b) wurcytu. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego, zaznaczonemu czerwoną kropkowaną linią.



Rys. 3.21: Struktura pasmowa nanodrutu InAs o średnicy  $d = 3.5$  nm o strukturze (a) blendy cynkowej; (b) wurcytu. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego, zaznaczonemu czerwoną kropkowaną linią.

Obliczenia pokazały, że oprócz wartości przerwy energetycznej, główne właściwości spektrum energetycznego nanodrutów z arsenku galu i arsenku indu nie

różnią się znacznie pomiędzy sobą. Pomimo, że wartość przerwy energetycznej oraz krzywizna niektórych pasm zależą od średnicy nanodrutu, to nie wpływa to na różnice pomiędzy dyspersją pasm obiektów o strukturze blendy cynkowej oraz wurcytu. Przedstawione struktury pasmowe zostały przesunięte na skali energii w taki sposób, aby zero na każdej z nich odpowiadało poziomowi Fermiego (czerwona kropkowana linia na rysunkach). Jak można zobaczyć na rysunkach, nanodrutu zachowują prostą przerwę energetyczną w punkcie  $\Gamma$ , tak jak ma to miejsce w kryształach objętościowym. W obiektach o strukturze zarówno heksagonalnej jak i sfalerytu widać wyraźnie zaznaczone pasma przewodnictwa oraz walencyjne w obu analizowanych materiałach. Zagęszczenie się pasm jest skutkiem ograniczenia kwantowego w dwóch wymiarach w tego typu nanoobjektach. W przypadku drutów wurcytowych poziom Fermiego znajduje się nad wierzchołkiem pasma walencyjnego. Inaczej jest w nanodrutach o strukturze blendy cynkowej, gdzie w przerwie energetycznej zaobserwowaliśmy dodatkowe stany, z przypiętym do nich poziomem Fermiego. Przedstawione wyżej struktury pasmowe nanodrutów o strukturze blendy cynkowej pokazują różnice pomiędzy oboma analizowanymi materiałami. Ponieważ GaAs jest materiałem szerokoprzerwowym, w przypadku nanodrutów z tego materiału dodatkowe stany obecne w przerwie energetycznej są wyraźnie odseparowane od pasma przewodnictwa. W przypadku nanodrutów z wąskoprzerwowego materiału InAs sytuacja jest inna. Pomimo otwierania się przerwy energetycznej spowodowanego ograniczeniem kwantowym, stany powierzchniowe pojawiają się na tle pasma przewodnictwa. Jednak zarówno w jednym, jak i drugim materiale te dodatkowe stany znikają, gdy wszystkie



Rys. 3.22: Zależność wartości przerwy energetycznej wurcytowego nanodrutu InAs w funkcji jego średnicy.

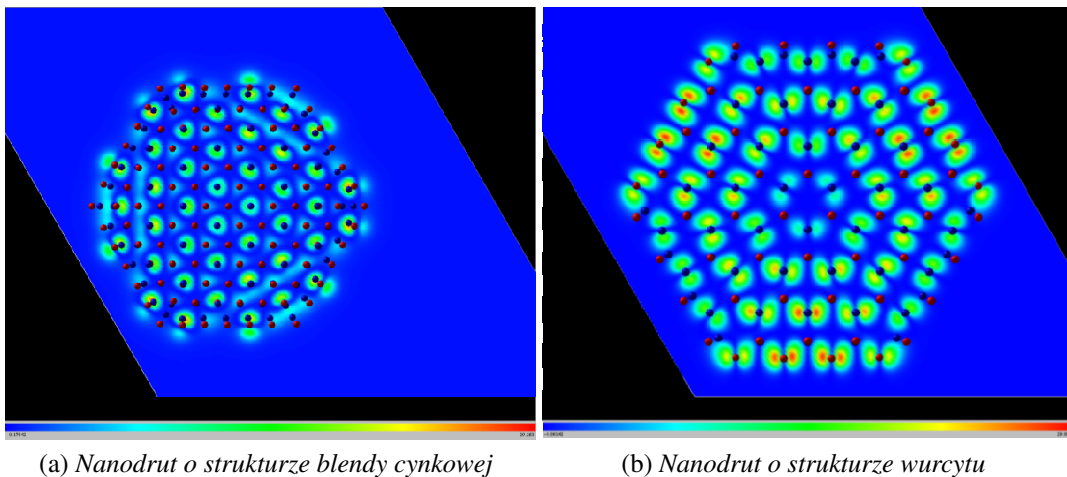
wiązania na powierzchni zostaną wysyczone obcymi atomami, na przykład wodoru.

Przeprowadzona równocześnie analiza zachowania się przerwy energetycznej  $E_g$  w nanodrutach, pokazuje, że szerokość pasma energii wzbronionych jest większa niż w kryształach objętościowych i rośnie wraz ze zmniejszaniem się średnicy nanodrutu na skutek ograniczenia kwantowego. Przykładową zależność  $E_g$  od średnicy dla drutu InAs o strukturze wurcytu przedstawiłam na rysunku 3.22.

### 3.5.2. Gęstość ładunku

Aby lepiej zrozumieć pochodzenie dodatkowych stanów w przerwie energetycznej pojawiających się w strukturze energetycznej nanodrutów blendy cynkowej wyznaczyliśmy gęstość ładunku na wierzchołku pasma walencyjnego oraz w okolicy poziomu Fermiego w tym nanodrucie. Dla porównania obliczyliśmy również gęstość ładunku na wierzchołku pasma walencyjnego w drucie wurcytowym. Dodatkowo sprawdziliśmy hipotetyczny rozkład ładunku pochodzący od jednego elektronu znajdującego się w pasmie przewodnictwa obiektu wurcytowego.

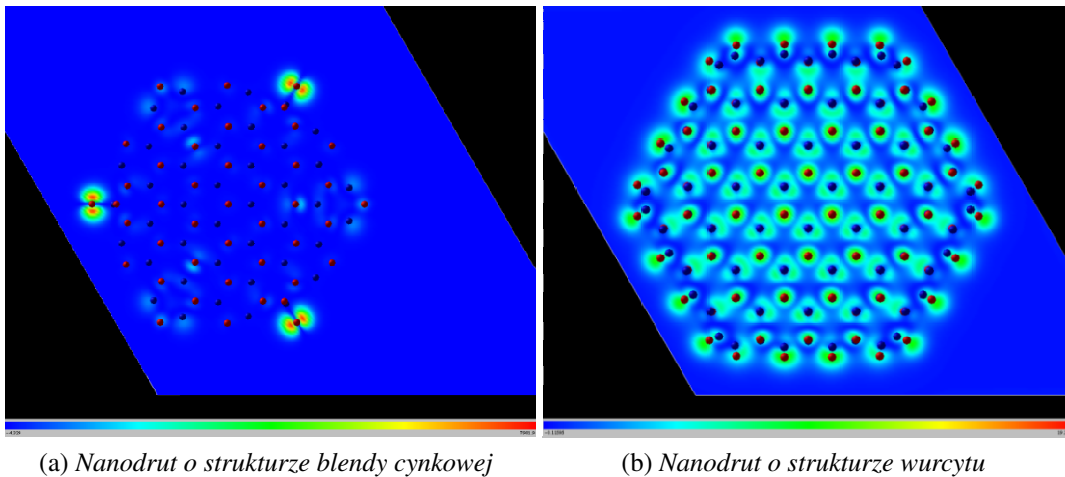
Jak można zaobserwować na rysunku 3.23a oraz 3.23b, odpowiednio dla drutu



Rys. 3.23: Gęstość ładunku wyznaczona w okolicy wierzchołka pasma walencyjnego wybranego nanodrutu InAs o strukturze (a) blendy cynkowej; (b) wurcytu.

InAs o strukturze blendy cynkowej i wurcytu, ładunek na wierzchołku pasma walencyjnego pochodzi od wszystkich atomów. Świadczy o tym jednorodność gęstości ładunku. Analogiczny rozkład gęstości ładunku otrzymaliśmy w przypadku nanodrutu GaAs.

Następnie sprawdziliśmy, jaki byłby rozkład gęstości ładunku, gdyby w pasmie przewodnictwa drutu wurcytowego znajdował się jeden elektron. Wynik przedstawiłam na rysunku 3.24b. Tutaj również otrzymaliśmy jednorodny rozkład gęstości ładunku w całej objętości drutu.



Rys. 3.24: Obliczona gęstość ładunku wybranego nanodrutu *InAs* o strukturze (a) blendy cynkowej w okolicy poziomu Fermiego; (b) wurcytu z hipotetycznym elektronem w pasmie przewodnictwa.

W przeciwieństwie do przedstawionych powyżej przypadków, gęstość ładunku dla drutu o strukturze blendy cynkowej wyznaczona w okolicy poziomu Fermiego (rysunek 3.24a) wykazuje gromadzenie się ładunku wokół atomów znajdujących się w narożach przekroju poprzecznego. Z wcześniejszej analizy struktury krystalicznej nanodrutu wiemy, że atomy te mają po jednym dodatkowym zerwanym wiązaniu. Zatem, istnienie takich atomów odpowiedzialne jest za gromadzenie się ładunku w narożach, a także za obecność dodatkowych stanów w przerwie energetycznej. Oznacza to, że obecność dodatkowych zerwanych wiązań na powierzchni ma wpływ nie tylko na właściwości strukturalne nanodrutu, ale także elektronowe.

Podsumowując, w rozdziale tym przedstawiłam wyjaśnienie, dlaczego podczas wzrostu nanodrutów *GaAs* i *InAs* pojawia się struktura wurcytu. Ponieważ obliczenia dotyczyły zagadnień wzrostu w komorach MBE, rozważane były nanodrut z niespasywowanymi obcymi atomami powierzchniami bocznymi. Pokazałam, że utworzenie nanodrutu o strukturze wurcytowej, zorientowanego wzdłuż kierunku krystalograficznego  $\langle 0001 \rangle$  jest korzystniejsze energetycznie tak długo, jak długo jego średnica nie przekroczy około 10 *nm*. Dla średnic rzędu kilkudziesięciu *nm*

struktury wurcytu i blendy cynkowej będą pojawiać się naprzemiennie jako błędy ułożenia, ponieważ, różnica energii pomiędzy fazą wurcytową a fazą blendy cynkowej jest bardzo mała. Wyniki te oraz obserwacje eksperymentalne pozwoliły nam sformułować energetyczne kryterium stabilności struktury drutu. Zasugerowaliśmy, że dla różnic energii pomiędzy strukturą blendy cynkowej a wurcytu, większych niż około  $10\text{ meV}$ , obiekty te będą miały stabilną strukturę krystalograficzną, a gdy różnice energii spadną do kilku  $\text{meV}$ , struktura drutu będzie niestabilna i obie fazy będą pojawiać się równocześnie jako błędy ułożenia. Pokazałam, że za różnice energii pomiędzy obiema fazami odpowiedzialne są między innymi atomy z dodatkowymi zerwanymi wiązaniami, obecne na powierzchni bocznej nanodrutów o strukturze blendy cynkowej. Atomy te są odpowiedzialne także za pojawienie się dodatkowych stanów w przerwie energetycznej. Na podstawie rozkładu gęstości ładunku pokazałam również, że wokół tych atomów z dodatkowym zerwanym wiązaniem gromadzi się ładunek. Wykazałam też, że niemożliwe jest poprawne oszacowanie energii swobodnej nanodrutu o strukturze blendy cynkowej poprzez sumę energii powierzchni i energii kryształu objętościowego zawartego we wnętrzu drutu, bez uwzględnienia obecności tego typu atomów na powierzchni. Pokazałam, że cienkie, wurcytowe nanodrutu mogą zostać wykorzystane do dalszego wzrostu grubszych, ołówkowych nanodrutów. Pozwoliło to otrzymać czysto wurcytowe nanodrutu ze znacznie zredukowaną liczbą błędów ułożenia i średnicami rzędu kilkudziesięciu nanometrów.

## *Rozdział 4*

# *Domieszkowane nanodruty półprzewodnikowe*

Problem elektrycznego domieszkowania nanodrutów jest tematem wielu prac doświadczalnych [14, 16] jak i teoretycznych [17, 18]. Jest to związane z faktem, że przy realizacji elektroniki bazującej na nanodrutach ważna jest możliwość wytworzenia nanodrutów półprzewodnikowych zarówno n jak i p typu [19, 20]. Jednak pomimo szeroko zakrojonych prac w dziedzinie nanodrutów półprzewodnikowych, problem ich domieszkowania jest ciągle nierozwiązany [13]. Okazuje się, że w nanodrutach domieszki mogą zachowywać się inaczej niż w warstwach [21]. W szczególności mogą podstawiać inne niż w warstwach węzły sieci, na przykład kationy zamiast anionów lub vice versa, a co za tym idzie prowadzić do innego typu przewodnictwa.

Z drugiej strony nie mniej istotnym kierunkiem badań jest dziedzina dotycząca rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych. Badania te umotywowane są poszukiwaniem nowych materiałów i technologii odpowiednich do wytwarzania urządzeń z nowymi właściwościami, to jest spintroniki. Rozcieńczone półprzewodniki ferromagnetyczne są materiałami atrakcyjnymi dla spintroniki, ponieważ łączą one właściwości elektroniczne półprzewodników ze spinowo zależną funkcjonalnością związku magnetycznego. Dodatkową zaletą najintensywniej badanych cienkich warstw (Ga,Mn)As jest szeroko rozwinięta technologia heterostruktur na bazie GaAs [76]. Zostało pokazane, że właściwości magnetyczne arsenku galu domieszkowanego manganem w połączeniu z jego właściwościami transportowymi prowadzą do efektów o znaczeniu technologicznym, takich jak

na przykład ferromagnetyzm kontrolowany napięciem bramki [77] czy ciśnieniem [78], spinowo spolaryzowany prąd Zenera [79] oraz tunelowy magnetoopór [80]. Otrzymanie nanodrutów z półprzewodników ferromagnetycznych, to jest zintegrowanie spintroniki półprzewodnikowej z jednowymiarowymi nanostrukturami półprzewodnikowymi jest niezwykle kuszącym, ale bardzo trudnym zadaniem.

Doniesienia o problemach związanych z domieszkowaniem nanodrutów, zmotywowały nas do bliższego przyjrzenia się temu zagadnieniu. Podczas analizy jonów Mn w nanodrutach GaAs i InAs, sprawdziliśmy wpływ ograniczenia kwantowego w dwóch wymiarach na obserwowany w tych materiałach ferromagnetyzm. W poprzednim rozdziale pokazałam, że w cienkich, jednowymiarowych obiektach z tych związków półprzewodnikowych preferowana jest struktura wurcytu. Dlatego sprawdziliśmy, jak zmiana struktury krystalicznej nanodrutu z blendy cynkowej na wurcyt wpływa na rozkład wyżej wymienionej domieszki oraz na właściwości magnetyczne nanodrutów (Ga,Mn)As i (In,Mn)As.

Badania związane z domieszkowaniem nanodrutów na typ p i n zdecydowaliśmy się rozpocząć od analizy rozkładu Si w nanodrutach o obu strukturach i porównaniu z najczęściej używanymi domieszkami typu p, to jest Be oraz Zn. Powodem, dla którego zdecydowaliśmy się rozważać krzem jako domieszkę, jest jego szczególna właściwość – amfoteryczność. Amfoteryczność oznacza, że jony Si mogą być wprowadzone podstawieniowo zarówno w miejsce kationu jak i anionu prowadząc do przewodnictwa typu n lub p [81]. W warstwach epitaksjalnych GaAs krzem zazwyczaj zachowuje się jak domieszka typu n. Jednakże pojawiły się doniesienia, że w nanodrutach GaAs o strukturze wurcytu domieszkowanych Si obserwuje się przewodnictwo typu p [65]. Autorzy pracy [65] inny typ przewodnictwa wiążą właśnie ze zmianą struktury.

#### **4.1. Nanodrutu (Ga,Mn)As i (In,Mn)As**

W rozcieńczonych półprzewodnikach ferromagnetycznych (dilute ferromagnetic semiconductors – DFS), w szczególności w (Ga,Mn)As, magnetycznie aktywny atom Mn podstawia kation i zachowuje się jak akceptor, będąc źródłem zarówno dziur jak i zlokalizowanych momentów magnetycznych. Jest już powszechnie przyjęte, że uporządkowanie ferromagnetyczne relatywnie rzadko rozlokowanych domieszek Mn w DFS-ach jest pośredniczone przez dziury i jest wywołane antyferromagnetycznym oddziaływaniem wymiany pomiędzy momen-

tami magnetycznymi zlokalizowanymi na powłoce  $3d$  manganu oraz zdelokalizowanymi nośnikami ładunku powłoki  $p$  pasma walencyjnego [33]. Trzeba wspomnieć, że równowagowa rozpuszczalność manganu w związkach III-V jest bardzo mała, poniżej 0.1% [82]. Aby otrzymać warstwy (In,Mn)As lub (Ga,Mn)As z koncentracją manganu wystarczającą do powstania ferromagnetyzmu, około 5%, muszą zostać zastosowane techniki wzrostu mocno nierównowagowego, takiego jak niskotemperaturowa epitaksja z wiązki molekularnej (low temperature molecular beam epitaxy – LT MBE) [83].

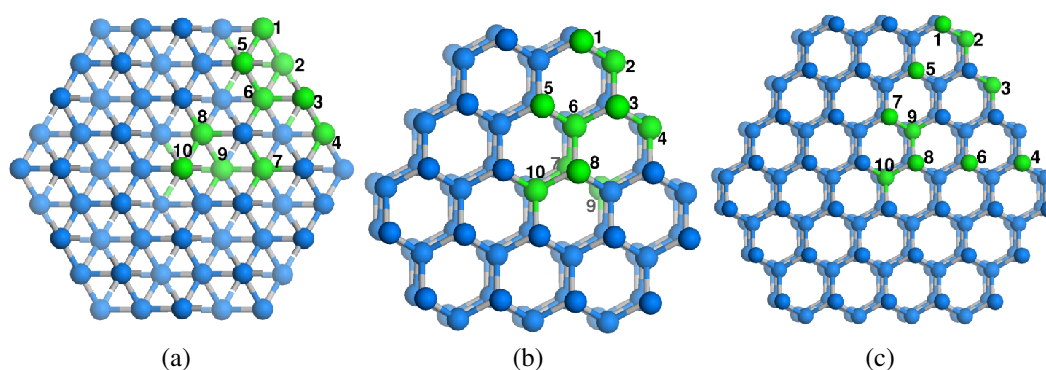
Jak pisałam we wstępie do tego rozdziału otrzymanie nanodrutów z półprzewodników ferromagnetycznych, to jest zintegrowanie spintroniki półprzewodnikowej z jednowymiarowymi nanostrukturami półprzewodnikowymi jest niezwykle kuszącym, ale bardzo trudnym zadaniem. Główną przeszkodą wytworzenia nanodrutów (Ga,Mn)As są różne warunki potrzebne do wzrostu nanodrutów i do domieszkowania GaAs atomami manganu - na przykład wzrost nanodrutów GaAs zachodzi w temperaturze około 600 °C, gdy natomiast do domieszkowania GaAs jonami Mn temperatury rzędu 200 - 300 °C są optymalne. Wiele prób wzrostu nanodrutów (Ga,Mn)As skutkowało otrzymaniem bardzo stożkowych drutów z odgałęzieniami i nanoklastami MnAs [24, 84]. Niedawno Andreas Rudolph i inni, [26], zaproponowali rozwiązanie problemu różnych temperatur potrzebnych do wzrostu nanodrutów i wbudowania Mn w sieć GaAs poprzez wzrost nanodrutów GaAs/(Ga,Mn)As typu rdzeń-powłoka. Początkowo wytwarzali nanodrutu GaAs podczas wzrostu w temperaturze 540 °C. Następnie obniżali temperaturę poniżej 250 °C i obrastali te druty warstwą (Ga,Mn)As, która ostatecznie zawierała około 5 % Mn. Warstwa otrzymana w optymalnej temperaturze, 235 °C, była dobrej jakości i zawierała mało wytrąceń MnAs. W otrzymanych drutach przejście do fazy ferromagnetycznej zachodziło w temperaturze poniżej 20 K. Niską wartość temperatury Curie autorzy przypisują specyficznej orientacji krystalograficznej warstwy powłoki (Ga,Mn)As - (211) oraz jej niejednorodnej grubości na rdzeniu GaAs.

W tej części pracy przedstawiłam wyniki analizy teoretycznej właściwości magnetycznych nanodrutów z materiałów III-V domieszkowanych atomami manganu. Sprawdziliśmy, czy struktura krystaliczna nanodrutu, różne role powierzchni bocznej nanodrutów o strukturze blendy cynkowej i wurcytu oraz ograniczenie kwantowe w bardzo cienkich drutach wpływają na możliwość wbudowywania się jonu Mn w matrycę drutu oraz własności magnetyczne nanodrutów (Ga,Mn)As. Oprócz nanodrutów (Ga,Mn)As badaliśmy również nanodrutu InAs domieszkowane man-

ganem, pomimo, że temperatura Curie dla warstw (In,Mn)As jest dużo niższa od tej dla (Ga,Mn)As. Jest to spowodowane faktem, że do otrzymania nanodrutów InAs potrzebna jest znacznie niższa temperatura wzrostu [85, 86] niż w przypadku GaAs. Jeśli dla pewnego promienia właściwości magnetyczne nanodrutów (In,Mn)As mogą zostać wzmocnione względem tych w kryształach objętościowych, jak zasugerowano w pracy dotyczącej nanocząstek (Ga,Mn)As [87], a niska temperatura wzrostu ułatwi domieszkowanie manganem, nanodrutu (In,Mn)As mogą stać się najlepszymi kandydatami do dobrej jakości jednowymiarowych układów ferromagnetycznych.

Poprzez porównanie energii nanodrutów domieszkowanych jonami Mn w różnych strukturach krystalicznych, przy różnych położeniach pary jonów i przy różnym, antyferromagnetycznym oraz ferromagnetycznym, wzajemnym ustawieniu spinów jonów Mn, określiliśmy warunek otrzymania ferromagnetycznych nanodrutów z półprzewodników III-V domieszkowanych manganem.

Badania rozpoczęliśmy od wyznaczenia najkorzystniejszego energetycznie położenia manganu w strukturze. W tym celu porównywaliśmy energie całkowite struktur z jednym atomem domieszki podstawionym w różne, nierównoważne sobie położenia. Jak pokazałam na rys. 4.1, rozpatrywaliśmy położenia zarówno w środku jak i na powierzchni nanodrutów. Do domieszkowania wybraliśmy obserwowane podczas eksperymentu dwa typy nanodrutów, które rosną w tym samym kierunku krystalograficznym. Pierwszy typ odpowiada nanodrutom o strukturze wurcytu zorientowanym wzdłuż osi  $\langle 0001 \rangle$  natomiast drugi typ odpowiada drutom o strukturze blendy cynkowej zorientowanym wzdłuż kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Jak pokaza-



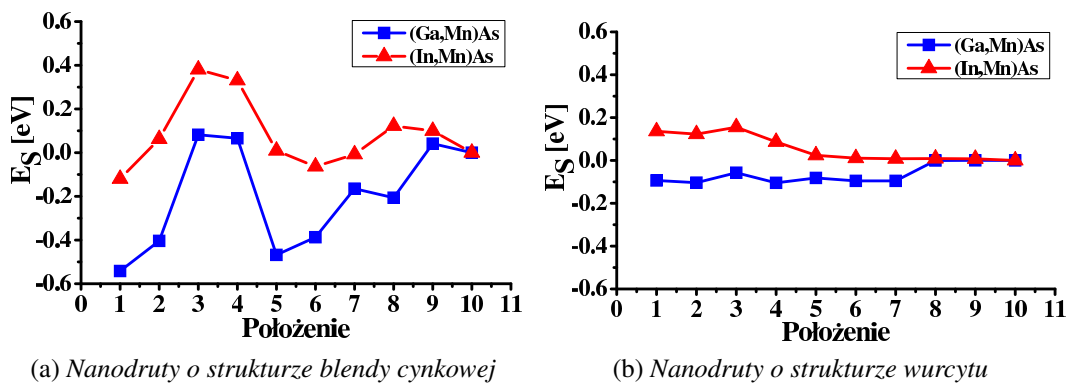
Rys. 4.1: Widok z góry nanodrutu o strukturze (a) blendy cynkowej ze średnicą  $d = 2 \text{ nm}$ ; (b) wurcytu ( $d = 1.8 \text{ nm}$ ) i (c) wurcytu ( $d = 2 \text{ nm}$ ), z atomami domieszki (zielone kulki) w 10 różnych położeniach. Niebieskie kulki oznaczają atomy Ga (In), szare - As.

łam w poprzednim rozdziale, z naszej analizy teoretycznej również wynika, że nanodrutu o wyżej wspomnianej orientacji są najbardziej preferowane. Średnice domieszkowanych przez nas obiektów były w zakresie od 1.8 do 2.4 nm. Długość komórki elementarnej wzdłuż osi  $c$  drutów o strukturze wurcytu była równoważna zaledwie dwóm warstwom kationowo - anionowym. Dlatego, aby zagwarantować odpowiednią separację pomiędzy atomem domieszki i jego periodycznym obrazem wzdłuż tej osi, komórka elementarna w drucie wurcytowym została podwojona. Zatem najmniejsza komórka używana do analizy zawierała 122 atomy (blendy cynkowej), a największa 292 atomy (wurcyt). W celu zbadania rozkładu domieszek w nanodrucie wyznaczyliśmy energię segregacji:

$$E_S = E_i^{NW} - E_{10}^{NW} \quad i = 1, \dots, 9. \quad (4.1)$$

Energia ta jest różnicą energii pomiędzy nanodrutem domieszkowanym w danym położeniu a nanodrutem domieszkowanym w środku struktury (położenia 10 zaznaczone na rys. 4.1).

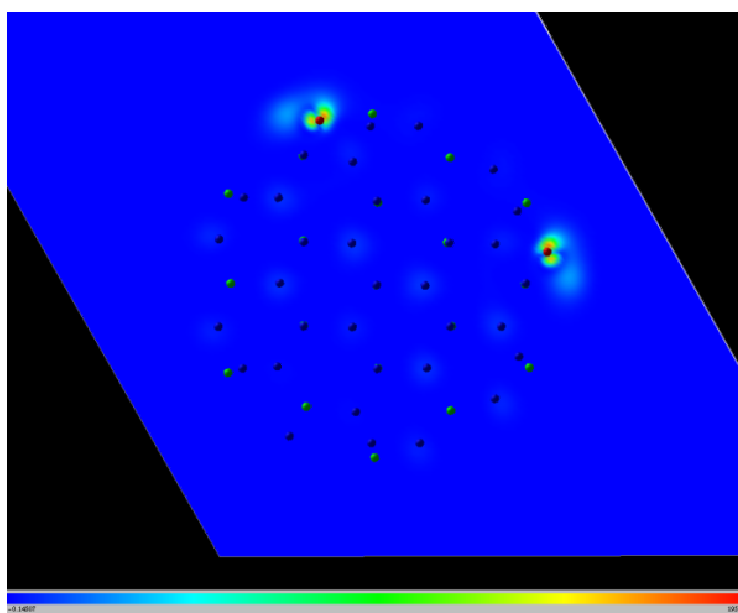
Wartości energii segregacji w funkcji położenia domieszki w nanodrucie przedstawiłam na rysunku 4.2 dla obu rozważanych materiałów. Analiza energii segregacji wykazuje, że w nanodrutach o strukturze wurcytu rozkład jonów manganu powinien być prawie jednorodny (rysunek 4.2b). Co więcej, wydaje się, że w drutach z InAs atomom manganu korzystniej energetycznie jest podstawić się w położenia w środku drutu niż w przypadku GaAs. Różnicę tę można zrozumieć



Rys. 4.2: Energia segregacji nanodrutów o strukturze (a) wurcytu ze średnicą  $d = 1.8$  nm; (b) blendy cynkowej ( $d = 2$  nm) jako funkcja różnych położenia atomu Mn w analizowanym obiekcie zaznaczonych na rys. 4.1.

zauważając, że InAs ma większą stałą sieci niż GaAs oraz, że atom Mn (o promieniu kowalencyjnym równym 139 pm) jest większy niż atom Ga (126 pm), ale podobny do atomu indu (144 pm). Zatem jonom manganu łatwiej jest wbudować się w strukturę arsenku indu, niż w arsenek galu.

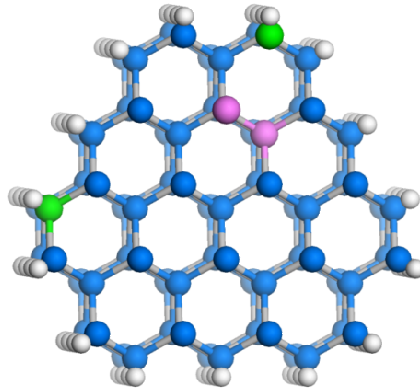
W przeciwieństwie do drutów wurcytowych, dla obu analizowanych materiałów w drutach o strukturze blendy cynkowej najniższa energia odpowiada sytuacji, gdy atom Mn zostaje na powierzchni bocznej drutu, rysunek 4.2a. Najniższą energię segregacji otrzymaliśmy, gdy atom Mn podstawiał kation w położeniu 1 (lub równoważnym), to znaczy miejsce na powierzchni z dodatkowym zerwanym wiązaniem [88]. Można to zrozumieć, jeśli zauważymy, że w położeniu tym Mn nie musi oddawać trzech elektronów do wiązań, jak wewnątrz kryształu III-V, ale może zostać w najbardziej stabilnej konfiguracji jonowej  $Mn^{2+}$  z wszystkimi pięcioma orbitalami  $d$  pojedynczo obsadzonymi. Potwierdza się to w obliczeniach gęstości ładunku, które pokazują nagromadzenie ładunku wokół jonów manganu w tych właśnie położeniach, rysunek 4.3.



Rys. 4.3: Gęstość ładunku wyznaczona dla nanodracu GaAs z atomami Mn podstawionymi za atomy z dodatkowymi wiązaniami.

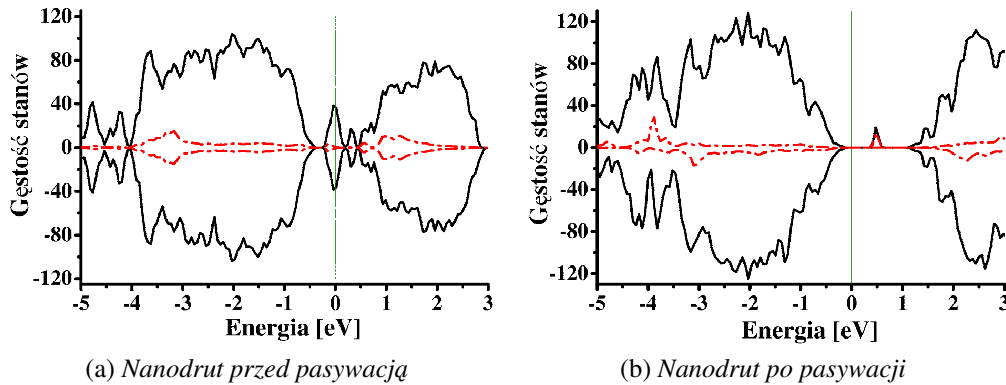
O właściwościach magnetycznych dowolnego układu można mówić, gdy znajduje się w nim więcej niż jeden jon magnetyczny. Zatem badania takich właściwości w nanodracie wymagały obecności przynajmniej dwóch atomów Mn. Rozważania rozpoczęliśmy od obliczeń energii nanodracu z dwoma jonami man-

ganu w różnych położeniach i różnej odległości pomiędzy nimi. Celem tych działań było znalezienie najkorzystniejszego energetycznie położenia dimeru Mn. Dla drutów o strukturze blendy cynkowej, zarówno w przypadku GaAs jak i InAs, otrzymaliśmy, że drugi atom Mn najchętniej podstawia kolejny kation z dodatkowym zerwanym wiązaniem na powierzchni bocznej nanodrutu. Przeciwnie jest dla obiektów wurcytowych, w których najniższa energia odpowiada atomom Mn będącym blisko siebie wewnątrz struktury (różowe atomy na rys. 4.4). Następnie wyznaczyliśmy różnicę energii ( $dE$ ) pomiędzy energią całkowitą drutu z dimerem Mn w energetycznie preferowanym położeniu dla momentów magnetycznych Mn ułożonych równolegle (ferromagnetycznie) i antyrównolegle (antyferromagnetycznie) względem siebie. Należy przypomnieć, że w niniejszej pracy poszukując najkorzystniejszej energii nanodrutów w różnych strukturach, z różnymi domieszkami rozpatrywaliśmy sytuację wyłącznie podczas wzrostu. Dlatego rozpatrywaliśmy struktury z niepasywowanymi powierzchniami bocznymi. Teraz, jeśli chcemy badać warunki występowania ferromagnetyzmu, należy mieć na uwadze, że podczas pomiarów właściwości magnetycznych nanodrutu wyjmowane są z komory wzrostu. W związku z tym wszystkie zerwane wiązania na powierzchni zostają wysyczone przez obce atomy. W obliczeniach właściwości magnetycznych fakt ten został uwzględniony poprzez analizę nanodrutów, których powierzchnię spasywowano atomami wodoru, jak pokazałam na rysunku 4.4.



Rys. 4.4: Nanodrut GaAs o strukturze wurcytu ( $d = 1.8 \text{ nm}$ ), którego powierzchnia została spasywowana atomami wodoru. Na różowo (zielono) zaznaczono parę jonów Mn, dla której otrzymano najsilniejsze (najslabsze) sprzężenie FM.

Porównanie wyników otrzymanych dla drutów niepasywowanych i pasywowanych pokazuje istotny wpływ zerwanych wiązań na właściwości magnetyczne nanodrutów III-V o strukturze blendy cynkowej domieszkowanych ato-

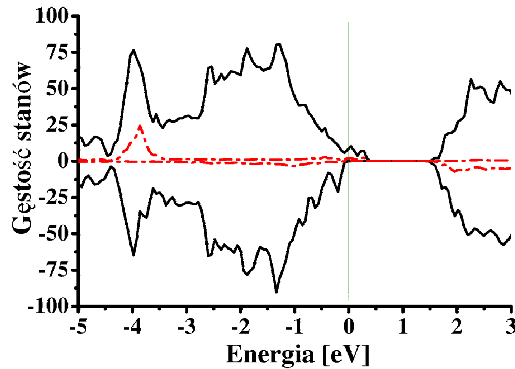


Rys. 4.5: Gęstość stanów nanodrutu  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  o strukturze blendy cynkowej (a) przed pasywacją; (b) po pasywacji z jonami Mn w miejscach atomów z dodatkowym zerwanym wiązaniem. Czarne oraz czerwone linie oznaczają odpowiednio całkowitą gęstość stanów nanodrutu oraz gęstość stanów zrzutowaną na atomy Mn. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego zaznaczonego pionową zieloną linią.

mami Mn. W nanodrutach o wspomnianej strukturze obecne są powierzchniowe atomy z dodatkowymi zerwanymi wiązaniami, które prowadzą do stanów powierzchniowych w przerwie energetycznej, rysunek 4.5a. Te dodatkowe stany hybrydują ze stanami pochodzącymi od jonów manganu oraz „przywiązują” do siebie poziom Fermiego. W takich niepasywowanych nanodrutach obserwujemy silne, rzędu  $300 \text{ meV}$ , sprzężenie AFM. Wyciszenie dodatkowych wiązań redukuje całkowite stany powierzchniowe w przerwie energetycznej. Pozostają w niej tylko stany pochodzące od jonów Mn. Można to zaobserwować na rysunku 4.5b przedstawiającym gęstość stanów nanodrutu po pasywacji. Wyciszenie dodatkowych wiązań redukuje także prawie całkowicie sprzężenie AFM otrzymane dla niepasywowanego nanodrutu. Po pasywacji drutów  $(\text{Ga,Mn})\text{As}$  otrzymaliśmy bardzo małe, ale wciąż antyferromagnetyczne sprzężenie ( $dE = -2.3 \text{ meV}$ ), podczas gdy dla spasywowanych drutów  $(\text{In,Mn})\text{As}$  niższa energia odpowiada ferromagnetycznemu uporządkowaniu spinów Mn, a różnica energii względem fazy AFM jest rzędu  $dE = 1 \text{ meV}$ .

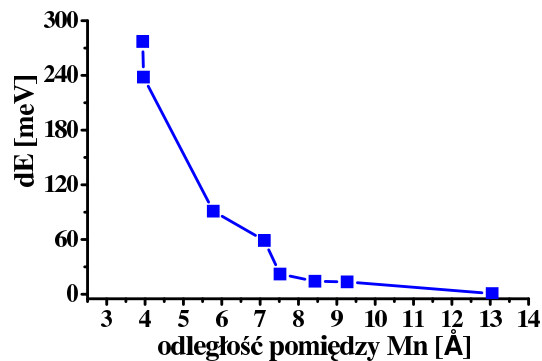
Dla nanodrutów wurcytowych z dwoma atomami manganu sytuacja jest inna niż w przypadku nanodrutów o strukturze blendy cynkowej. Jak wyżej wspomniałam, najniższa energia odpowiada atomom Mn będącym blisko siebie wewnątrz struktury. W przypadku nanodrutów wurcytowych korzystniejsze energetycznie jest ferromagnetyczne ustawienie momentów magnetycznych Mn. Różnica energii pomiędzy antyferromagnetycznym oraz ferromagnetycznym ustawieniem mo-

mentów magnetycznych wyznaczona przed pasywacją powierzchni bocznej nanodrutu jest rzędu  $dE = 201 \text{ meV}$  dla (Ga,Mn)As oraz  $dE = 184 \text{ meV}$  w przypadku (In,Mn)As. Pasywacja powierzchni nanodrutu wurdycytowemu atomami wodoru prawie wcale nie wpłynęła na wartość różnicy energii pomiędzy nanodrutami z parą atomów Mn o spinach ustawionych równoległe i antyrównoległe. Zarówno dla drutów (Ga,Mn)As jak i (In,Mn)As otrzymaliśmy silne sprzężenie ferromagnetyczne [89]. Dla najbardziej stabilnego dimera Mn zaznaczonego na różowo na rys. 4.4 otrzymaliśmy:  $dE = 231 \text{ meV}$  w (Ga,Mn)As i  $dE = 228 \text{ meV}$  w (In,Mn)As. Widzimy zatem, że siła tego oddziaływania jest porównywalna do wartości obliczonej dla warstw GaAs domieszkowanych Mn [90, 91].



Rys. 4.6: Gęstość stanów nanodrutu wurdycytowego z najsilniejszym sprzężeniem FM. Czarne oraz czerwone linie oznaczają odpowiednio całkowitą gęstość stanów nanodrutu oraz gęstość stanów zrzutowaną na atomy Mn. Zero na skali energii odpowiada poziomowi Fermiego zaznaczonego pionową zieloną linią.

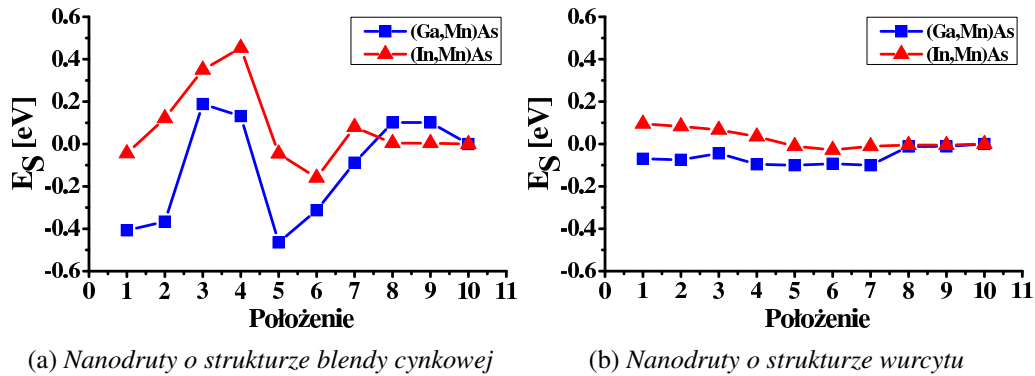
Gęstość stanów nanodrutu wurdycytowego obliczona i przedstawiona na rysunku 4.6, sugeruje, że dla średnic aż tak małych jak  $2 \text{ nm}$ , półmetaliczny trend znaleziony w kryształach objętościowych, zostaje zachowany w nanodrutach o strukturze wurdycytu. Jednakże, w przeciwieństwie do kryształu objętościowego, ale podobnie do sytuacji obserwowanej w nanostrukturach (Ga,Mn)As [87, 92], oddziaływania Mn-Mn są krótko zasięgowe. Na rysunku 4.7 przedstawiłam siłę tego ferromagnetycznego oddziaływania jako funkcję odległości pomiędzy jonami Mn. Jak można zauważyć, kiedy rozważa się dwa atomy Mn w nanodrucie oddzielone o więcej niż dzielący je atom arsenu, otrzymuje się, że struktura jest mniej stabilna, a różnica energii pomiędzy fazą FM i AFM gwałtownie spada. Analogiczną, krótko zasięgową zależność sprzężenia FM od odległości otrzymaliśmy dla nanodrutów InAs.



Rys. 4.7: Zależność siły sprzężenia FM od odległości pomiędzy dwoma manganami w nanodrucie.

Dotychczasowe obliczenia dotyczące jonów manganu w nanodrutach wykonywane były z uwzględnieniem poprawek do opisu członów odpowiedzialnych za odpychanie kulombowskie typu Hubbarda. Poprawki te trzeba było uwzględnić, ponieważ teoria DFT w układach z wąskimi pasmami i orbitalami nie liczy poprawnie silnego odpychania kulombowskiego pomiędzy elektronami zajmującymi te wąskie pasma. Z drugiej strony, obliczenia dotyczące niedomieszkowanych nanodrutów wykonywaliśmy wykorzystując ultramiękkie pseudopotencjały Perdew – Wang 91, z którymi nie ma możliwości uwzględnienia poprawek odpowiedzialnych za odpychanie kulombowskie. Dlatego też zdecydowaliśmy się sprawdzić, jak na energię segregacji nanodrutów z jonami manganu wpływa fakt nieuwzględnienia wspomnianych wyżej poprawek. Poniżej, na rysunku 4.8, przedstawiłam wykresy zależności energii segregacji nanodrutów od położenia atomu domieszki w strukturze, wyznaczonej za pomocą ultramiękkiego pseudopotencjału bez uwzględniania wyżej wspomnianych poprawek. Pomimo, że zmiana wspomnianych wyżej parametrów prowadzi do innych wartości energii segregacji i sprzężenia magnetycznego, to nie zmienia ona ogólnego obrazu przedstawionych wyników. W dalszym ciągu prawdziwe jest stwierdzenie, że w drutach wurcytowych rozkład jonów manganu powinien być prawie jednorodny, podczas gdy w obiektach o strukturze blendy cynkowej, atomy domieszki pozostają w warstwie powierzchniowej podstawiając atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem lub jego bliskie sąsiedztwo.

Podsumowując. Obliczenia pokazały, że w wurcytowych nanodrutach (Ga,Mn)As i (In,Mn)As ze średnicami tak małymi, jak 2 nm, powinien być obserwowany ferromagnetyzm o sile porównywalnej do tej w kryształach objętościowym



Rys. 4.8: Energia segregacji nanodrutów o strukturze (a) blendy cynkowej ze średnicą  $d = 2 \text{ nm}$ ; (b) wurcytu ( $d = 1.8 \text{ nm}$ ) jako funkcja różnych położeń atomu Mn wyznaczona za pomocą ultramiękkiego pseudopotencjału Perdew – Wang 91.

(Ga,Mn)As, chociaż na strukturę elektronową znaczący wpływ ma ograniczenie kwantowe. Jednakże, to ferromagnetyczne sprzężenie jest krótkozasięgowe, w przeciwieństwie do mechanizmów pośredniczonych dziurami, którym przypisany jest ferromagnetyzm w kryształach objętościowych. Podobne wyniki dla nanokryształów (Ga,Mn)As [92], zostały wyjaśnione przez fakt, że stany Mn są silnie zlokalizowane i efekt kwantowego uwięzienia ma na nie mniejszy wpływ niż na zde-lokalizowane stany GaAs. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru, pasmo walencyjne GaAs przesuwają się szybko w dół w porównaniu do stanów  $d$  manganu i dla pewnego promienia większość stanów manganowych pojawia się powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Autorzy sugerują, że to powoduje stabilizację fazy ferromagnetycznej poprzez mechanizm wymiany podwójnej.

Wyniki pozwalają również przewidzieć, że (In,Mn)As powinien być lepszym materiałem do produkcji ferromagnetycznych półprzewodnikowych nanodrutów niż (Ga,Mn)As. Sprężenie ferromagnetyczne otrzymane dla wurcytowych nanodrutów (In,Mn)As jest silne, a druty te mogą być wzrastane w temperaturach optymalnych do włączania Mn przez nierównowagowe techniki wzrostu. W nanodrutach o strukturze blendy cynkowej magnetyzm jest znacznie stłumiony, ponieważ jony Mn są głównie uwięzione na powierzchniach bocznych. Dlatego przewidujemy, że mieszanina tych faz krystalograficznych, na przykład w postaci błędów ułożenia, może niekorzystnie wpływać na właściwości rozcieńczonych ferromagnetycznych nanodrutów półprzewodnikowych.

## 4.2. Nanodrutu domieszkowane Si

Jak wspomniałam we wstępie do tego rozdziału, trudności, które pojawiają się przy próbach domieszkowania nanodrutów sprawiają, że otrzymywanie struktur jednowymiarowych o zadanych właściwościach elektrycznych jest ciągle poważnym problemem. Jedną z trudności w kontrolowaniu domieszkowania jest fakt, że domieszki te w nanodrutach mogą zachowywać się inaczej niż w kryształach objętościowych związków III-V. Często też okazuje się, że domieszki nie chcą wbudowywać się w strukturę nanodrutu, ale pozostają na jego powierzchni. Szczególnie ciekawy jest przypadek amfoterycznej domieszki krzemowej. Jak wcześniej wspomniałam, w GaAs Si można podstawiać zarówno w miejsce kationowe jak i anionowe prowadząc do przewodnictwa typu n lub p [81]. W warstwach epitaksjalnych GaAs krzem zazwyczaj zachowuje się jak domieszka typu n. Jednakże pojawiły się doniesienia, że w nanodrutach GaAs o strukturze wurcytu domieszkowanych Si obserwuje się przewodnictwo typu p [65]. Autorzy pracy [65] inny typ przewodnictwa wiążą właśnie ze zmianą struktury. Zmianę typu przewodnictwa wynikającego z domieszkowania Si przy zmianie struktury krystalicznej nanodrutu sugeruje też Peter Krogstrup [93]. W nanodrutach GaAs domieszkowanych Si z błędami ułożenia, na międzypowierzchni pomiędzy fazą wurcytu i blendy cynkowej, obserwuje on złącze p-n. Natomiast Maria Hilse i współautorzy inny typ przewodnictwa w nanodrutach GaAs domieszkowanych Si tłumaczą różnicą w warunkach wzrostu tych obiektów [94]. Twierdzą oni, że podczas wzrostu nanodrutów z domieszką krzemową w warunkach bogatych w gal otrzymuje się przewodnictwo typu p, podczas gdy w warunkach bogatych w arsen, typ n. Rozbieżności te wskazują, że przyczyna zmiany typu przewodnictwa w nanodrutach wciąż nie jest do końca znana.

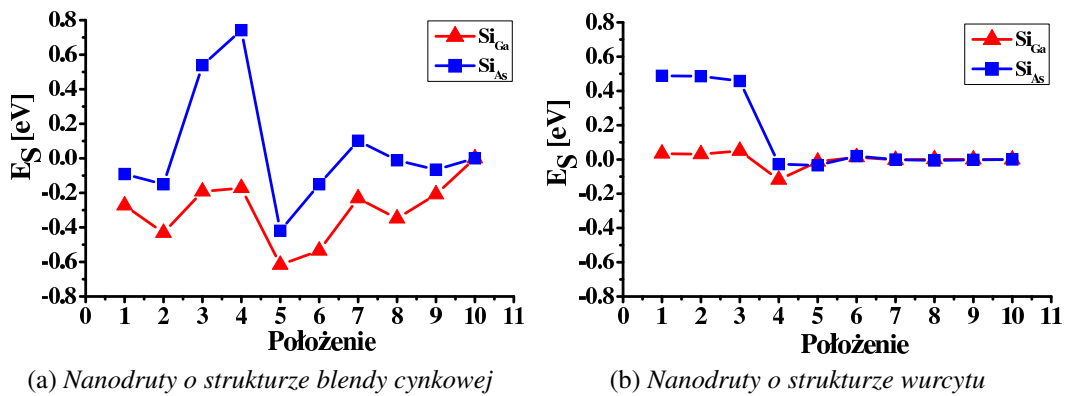
W pierwszym kroku, związanym z tematyką elektrycznego domieszkowania nanodrutów, przy pomocy naszych obliczeń chcieliśmy odpowiedzieć na pytanie, czy struktura krystaliczna nanodrutów GaAs i InAs domieszkowanych Si będzie wpływała na rozkład domieszki w drucie. Otrzymane rezultaty porównaliśmy z wynikami obliczonymi dla nanodrutów domieszkowanych typowymi dla materiałów III-V domieszkami, to jest Be i Zn [95].

Ponieważ Si można podstawiać zarówno w miejsce kationowe jak i anionowe, nasze rozważania objęły analizę atomu krzemu zachowującego się zarówno jako akceptor jak i donator. Aby analizować nanodrutu GaAs z krzemem zachowującym

się jak donor domieszkę podstawiliśmy w miejsce galu. Podstawiając krzem w miejsce arsenu otrzymaliśmy akceptor. Jak pokazałam na rys. 4.1 rozpatrywa-  
liśmy różne położenia domieszki w nanodrucie o strukturze blendy cynkowej oraz wurcytu. Przedstawione położenia w miejscu kationowym odpowiadają analogicz-  
nym położeniom w miejscu anionowym. To znaczy, jeżeli położenie 1 oznacza ka-  
tion z dodatkowym zerwanym wiązaniem, to w przypadku anionu również będzie  
oznaczać atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem.

Do analizy rozkładu Si w nanodrutach wykorzystaliśmy wprowadzony na  
stronie 56 wzór 4.1 określający energię segregacji. Wyniki zależności tej energii  
od położenia domieszki w drucie przedstawiłam na rysunku 4.9.

Analiza rozkładu przeprowadzona dla drutów o strukturze blendy cynko-  
wej wskazuje, że w przypadku atomu Si preferowane jest podstawienie się za  
atom znajdujący się w bezpośrednim sąsiedztwie atomu powierzchniowego z do-  
datkowym zerwanym wiązaniem. Widzimy, że korzystniej energetycznie jest,



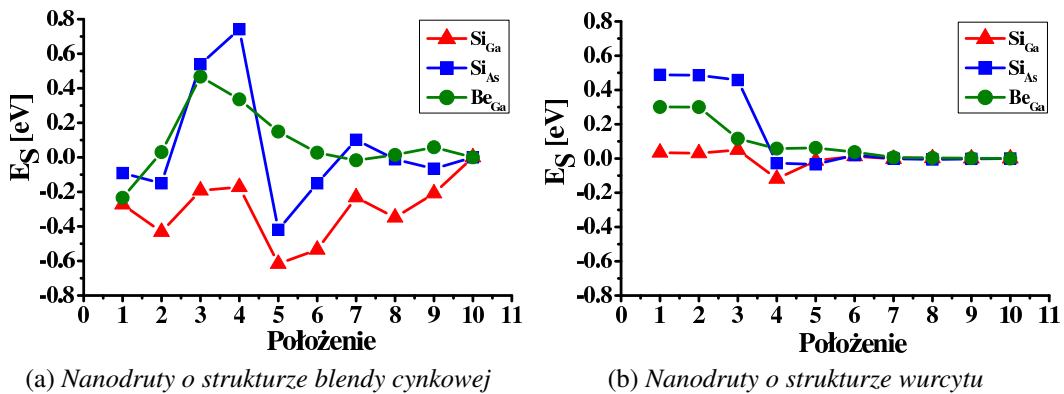
Rys. 4.9: Energia segregacji nanodrutów GaAs o strukturze (a) blendy cynkowej ze średnicą  $d = 2$  nm oraz (b) wurcytu ( $d = 2.4$  nm) jako funkcja różnych położzeń atomu Si, zaznaczonych na rysunku 4.1.

gdy Si podstawia się w miejsce kationu w położeniu 5. Przypuszczamy, że Si podstawiając w tym miejscu gal oddaje swój nadmiarowy elektron atomowi z dodatkowym zerwanym wiązaniem. W ten sposób wysyca jedno z jego zerwanych wiązań.

W nanodrutach wurcytowych zaś otrzymaliśmy, że krzem, w obu miejscach podstawieniowych, chętnie wbudowuje się wewnątrz struktury (rysunek 4.9b). Ponieważ dla wielu położzeń energia segregacji jest taka sama i bliska zeru, spodziewamy się, że rozkład Si w drutach wurcytowych będzie jednorodny. W przy-

padku kiedy jony Si wbudowują się w miejsca anionowe widzimy, że z energetycznego punktu widzenia, zdecydowanie nie chcą one zostać na powierzchni.

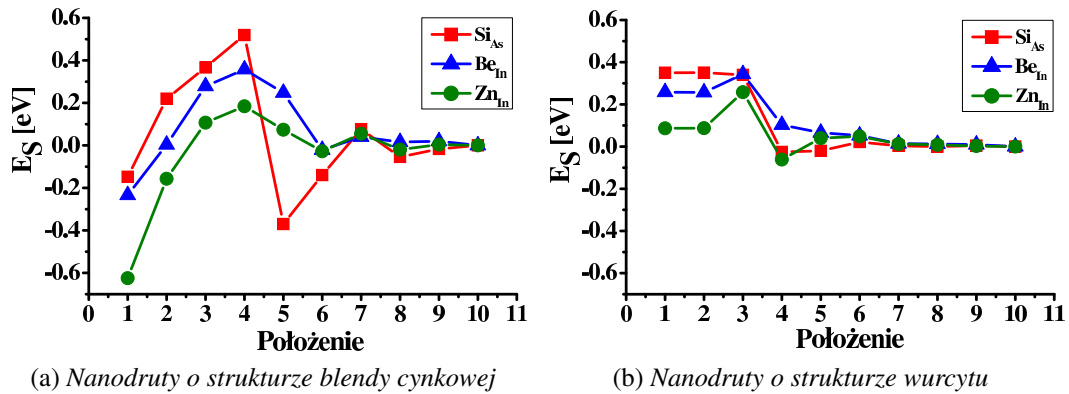
Otrzymane wyniki porównaliśmy z typową dla GaAs domieszką typu p - berylem. Do wcześniej przedstawionego wykresu zależności wartości energii segregacji atomów Si w nanodrucie GaAs dołączyłam wyniki uzyskane dla atomów Be. Wynik przedstawiłam na rysunku 4.10. Widzimy, że w nanodrutach o strukturze



Rys. 4.10: Porównanie energii segregacji nanodrutów GaAs o strukturze (a) blendy cynkowej ze średnicą  $d = 2$  nm oraz (b) wurcytu ( $d = 2.4$  nm) jako funkcji różnych położeń atomów Be oraz Si zaznaczonych na rys. 4.1.

turze blendy cynkowej nie tylko Si, ale również Be pozostaje na powierzchni. W tym przypadku jednak, najchętniej podstawia on atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem (położenie 1 na rysunku 4.1a). Ponieważ Be jest atomem z drugiej grupy nie dziwi fakt, że chętnie podstawia się w miejscu, gdzie jest tylko dwóch sąsiadów. Porównując wyniki otrzymane dla atomów Si oraz Be w nanodrutach o strukturze wurcytu, obserwujemy, że rozkład krzemu w drucie jest analogiczny do rozkładu berylu. Otrzymaliśmy zdecydowanie bardziej jednorodny niż w przypadku blendy cynkowej rozkład domieszki w całej strukturze.

Ponieważ niedomieszkowane nanodrut InAs zazwyczaj są typu n, interesował nas przypadek domieszkowania tych drutów atomami Si zachowującymi się jak akceptor. Otrzymanie w eksperymencie przewodnictwa typu p w nanodrutach z wąskoprzerwowego InAs wciąż pozostaje ogromnym wyzwaniem. My zbadaliśmy energię segregacji dla jonów Si i porównaliśmy otrzymane wyniki z wynikami uzyskanymi dla Be oraz Zn, domieszkami typu p. Poprzez to porównanie oczekujemy uzyskać odpowiedź na pytanie, które położenia w nanodrucie będą najchętniej zajmowane przez poszczególne domieszki. Wyniki przedstawiłam



Rys. 4.11: Energia segregacji nanodrutów InAs o strukturze (a) blendy cynkowej ze średnicą  $d = 2 \text{ nm}$  oraz (b) wurcytu ( $d = 2.4 \text{ nm}$ ) jako funkcja różnych położeń atomów domieszek.

na rysunku 4.11.

Symulacje przeprowadzone dla drutów o strukturze blendy cynkowej pokazują, że, tak jak w przypadku drutów GaAs, domieszki preferują położenia krawędziowe podstawiając atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem (Be i Zn) lub jego bezpośrednie sąsiedztwo (Si). Natomiast w strukturze wurcytu domieszki wbudowują się wewnątrz struktury, a otrzymany rozkład jest jednorodny.

Podsumowując, w rozdziale tym przedstawiłam wyniki dotyczące analizy nanodrutów GaAs oraz InAs domieszkowanych obcymi atomami. Pokazałam, że w przypadku wszystkich analizowanych domieszek struktura krystaliczna nanodrutu ma wpływ na ich rozkład w drucie. Wyniki takie otrzymaliśmy zarówno w przypadku domieszkowania nanodrutów GaAs jak i InAs. Pokazałam, że w strukturze blendy cynkowej atomy domieszki preferują miejsca powierzchniowe podstawiając atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem lub jego bezpośrednie sąsiedztwo. Zaś w przypadku drutów wurcytowych rozkład domieszek jest bardziej jednorodny. Przeprowadzona w pierwszej części tego rozdziału analiza teoretyczna nanodrutów domieszkowanych jonami Mn wykazała, że w cienkich wurcytowych nanodrutach (Ga,Mn)As i (In,Mn)As, powinien być obserwowany nowy typ ferromagnetyzmu o sile porównywalnej do tej w warstwach (Ga,Mn)As. Jednakże, w przeciwieństwie do ferromagnetyzmu w warstwach, otrzymane dla nanodrutów ferromagnetyczne sprzężenie jest krótkozasięgowe. Wyniki te tłumaczymy faktem, że stany Mn są silnie zlokalizowane i efekt kwantowego uwięzienia w wyniku nanometrowych średnic ma na nie mniejszy wpływ niż na zdelokalizowane stany

walencyjne. W wyniku, nad pasmem walencyjnym pojawia się wąskie pasmo związane ze stanami manganu, do którego przywiązany jest poziom Fermiego. Sugerujemy więc, że mechanizmem odpowiedzialnym za otrzymany ferromagnetyzm w nanodrutach (Ga,Mn)As i (In,Mn)As jest wymiana podwójna. Ponieważ otrzymaliśmy, że w nanodrutach (Ga,Mn)As i (In,Mn)As różnice energii pomiędzy równoległym i antyrównoległym ustawieniem spinów jest podobna, sugerujemy by spróbowano otrzymać ferromagnetyczne nanodrutu półprzewodnikowe z tego drugiego materiału. Powinno się to okazać łatwiejsze, ponieważ nanodrutu InAs można otrzymać w dużo niższej temperaturze niż nanodrutu GaAs to jest w temperaturach zbliżonych do tych w jakich wprowadza się mangan do materiałów III-V. W nanodrutach o strukturze blendy cynkowej ferromagnetyzm jest znacznie słabiej, ponieważ jony Mn są głównie uwięzione na powierzchniach bocznych nanodrutu. Mieszanina faz krystalograficznych, na przykład w postaci błędów ułożenia, może więc niekorzystnie wpływać na właściwości magnetyczne tych nanodrutów półprzewodnikowych.

## *Podsumowanie*

Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było przeprowadzenie systematycznej i szczegółowej analizy stabilności ważnej i szeroko badanej klasy nanodrutów z półprzewodnikowych związków III-V. Zbadaliśmy właściwości strukturalne oraz elektronowe nanodrutów GaAs i InAs. Tematyką tej pracy była również analiza teoretyczna właściwości magnetycznych nanodrutów domieszkowanych jonami manganu oraz właściwości elektrycznych drutów domieszkowanych jonami berylu, krzemu i cynku. Badania, uwzględniające pełną rekonstrukcję wiązań międzyatomowych na powierzchni, dotyczyły cienkich (o średnicy do 5 nm) nanodrutów GaAs oraz InAs, i wykonane zostały przy pomocy metod *ab initio* opartych na teorii funkcjonału gęstości.

Część pierwszą pracy doktorskiej poświęciłam analizie stabilności niedomieszkowanych nanodrutów GaAs i InAs. Wykonałam to poprzez porównywanie energii swobodnych nanodrutów, czyli kosztu energetycznego potrzebnego do uformowania powierzchni bocznej drutu. Energia ta wpływa zasadniczo na stabilność końcowej struktury. Zbadałam w szczególności, jaki wpływ na stabilność nanodrutów ma struktura krystaliczna, kierunek wzrostu, czy też średnica analizowanych obiektów. Obliczenia pokazały, że przy bardzo małych średnicach najmniejszą energię swobodną mają druty o strukturze wurcytu i kierunku wzrostu  $\langle 0001 \rangle$ . Wynika to głównie z mniejszej ilości zerwanych wiązań na powierzchni bocznej takiego drutu wurcytowego niż drutów o strukturze blendy cynkowej, a w efekcie niższej wartości energii powierzchni. Jest to istotne, ponieważ dla cienkich drutów dominującym wkładem do całkowitej energii stanowi energia powierzchni. Na podstawie naszych obliczeń przewidzieliśmy, że cienkie druty, o średnicach poniżej 10 nm powinny być czysto wurcytowe. Pokazałam również, że powyżej średnicy 10 nm równie stabilne mogą być druty o strukturze blendy cynkowej rosnące w kierunku  $\langle 111 \rangle$ . Wyniki te pozwoliły nam sformułować tezę, że przypuszczalną przyczyną pojawiania się błędów ułożenia w drutach o średnicach większych niż około 15 nm, jest

fakt, że przy takich promieniach energii swobodne dla obu faz są bardzo podobne. Wyniki te zostały potwierdzone eksperymentalnie - okazało się, że istotnie obserwowane czysto wurcytowe nanodrutu InAs i GaAs mają średnice około 10 nm [70]. Ponadto, wyniki te posłużyły do zaproponowania nowego sposobu wytwarzania grubszych wurcytowych drutów z tych materiałów, o średnicach do 50 nm, ze zdecydowanie zredukowaną liczbą błędów ułożenia [29].

Metodami *ab initio* przeprowadziłam także obliczenia struktury pasmowej oraz gęstości ładunku dla nanodrutów GaAs i InAs w obu strukturach. Na ich podstawie stwierdziłam, że wokół atomów z dodatkowymi zerwanymi wiązaniami w nanodrutach o strukturze blendy cynkowej gromadzi się ładunek, co skutkuje pojawieniem dodatkowych stanów w pasmie energii wzbronionej. Stanów takich nie otrzymałam dla nanodrutów o strukturze wurcytu [64].

Drugą część pracy poświęciłam analizie teoretycznej nanodrutów domieszkowanych obcymi atomami. Do zbadania właściwości magnetycznych nanodrutu domieszkowałam atomami manganu. Zaplanowana analiza miała na celu zbadanie, jaki wpływ na położenie i konfigurację magnetyczną jonów Mn w drutach GaAs i InAs ma struktura krystaliczna nanodrutu. Aby zbadać właściwości elektryczne nanodrutu domieszkowałam krzemem, berylem oraz cynkiem. W tym celu, spośród wszystkich analizowanych uprzednio nanodrutów do analizy wykorzystałam te, których kierunek wzrostu w danej strukturze krystalicznej prowadził do najniższej energii. Przy użyciu wspomnianych powyżej metod wyznaczyłam najbardziej stabilne położenie domieszki poprzez porównywanie energii domieszek w różnych, nierównoważnych położeniach drutu. Obliczenia energii segregacji pokazały, że rozkład wszystkich badanych domieszek w nanodrutach wurcytowych jest jednorodny, podczas, gdy w drutach o strukturze blendy cynkowej zostają one na powierzchni podstawiając atom z dodatkowym zerwanym wiązaniem bądź też w bezpośrednim jego sąsiedztwie tuż pod powierzchnią nanodrutu.

Przez porównanie energii nanodrutów w różnych strukturach krystalicznych, przy różnych położeniach pary jonów Mn i przy różnym, antyferromagnetycznym oraz ferromagnetycznym, wzajemnym ustawieniu momentów magnetycznych jonów Mn, wyznaczyłam warunki otrzymania ferromagnetycznych nanodrutów z półprzewodników III-V domieszkowanych manganem [89]. W wurcytowych nanodrutach (Ga,Mn)As i (In,Mn)As niższą energię otrzymałam, gdy jony Mn znajdują się w środku nanodrutu i ich spiny są skierowane zgodnie. Otrzymany w tych strukturach ferromagnetyzm jest porównywalny do obserwowanego

w warstwach epitaksjalnych (Ga,Mn)As. Jednakże to ferromagnetyczne sprzężenie jest krótkozasięgowe, w przeciwieństwie do oddziaływań za pośrednictwem dziur, którym przypisany jest ferromagnetyzm w warstwach (Ga,Mn)As. W nanodrutach o strukturze blendy cynkowej magnetyzm jest znacznie stłumiony, ponieważ jony Mn są głównie uwięzione na powierzchniach bocznych. Wyniki pozwoliły również zasugerować, że (In,Mn)As jest lepszym materiałem do otrzymania ferromagnetycznych półprzewodnikowych nanodrutów niż (Ga,Mn)As. Sprzężenie ferromagnetyczne otrzymane dla wurcytowych nanodrutów (In,Mn)As jest prawie tak silne jak dla drutów (Ga,Mn)As, a druty te mogą być wzrastane w temperaturach optymalnych do włączania Mn przez nierównowagowe techniki wzrostu.

## *Dorobek naukowy*

Zaprezentowane w rozprawie wyniki zostały opublikowane w następujących pracach:

1. Bukala M., Galicka M., Buczko R. and Kacman P. „*Modeling of small diameter semiconductor nanowires*”, Acta Physica Polonica A **112** (2), 425-430 (2007)
2. Galicka M., Bukala M., Buczko R. and Kacman P. „*Modelling the structure of GaAs and InAs nanowires*”, Journal of Physics: Condensed Matter **20** (45), 454226 (2008)
3. Bukala M., Galicka M., Buczko R., Kacman P., Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A. and Heiblum M. „*What Determines the Crystal Structure of Nanowires?*”, AIP Conf. Proc. Vol. **1199** „Physics of Semiconductors: 29<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro, 2008”, 349-350 (2009)
4. Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Houben L., Heiblum M., Bukala M., Galicka M., Buczko R. and Kacman P. „*Method for Suppression of Stacking Faults in Wurtzite III-V Nanowires*”, Nano Letters **9** (4), 1506-1510 (2009)
5. Bukala M., Galicka M., Buczko R. and Kacman P. „*Stability of III-V and IV-VI nanowires-A theoretical study*”, Physica E **42** (4), 795-798 (2010)
6. Galicka M., Bukala M., Buczko R. and Kacman P. „*Ferromagnetism in Mn-doped III-V Nanowires*”, AIP Conf. Proc. Vol. **1399** „Physics of Semiconductors: 30<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Seoul, 2010”, 739-740 (2011)

7. Galicka M., Buczko R. and Kacman P. „*Structure-Dependent Ferromagnetism in Mn-Doped III–V Nanowires*”, Nano Letters **11** (8), 3319-3323 (2011)

Pozostałe publikacje z moim udziałem:

1. Szot A., Szczerbakow A., Dybko K., Kowalczyk L., Smajek E., Domukhovski V., Lusakowska E., Dziawa P., Mycielski A., Story T., Bukala M., Galicka M., Sankowski P., Buczko R., Kacman P. „*Experimental and Theoretical Analysis of PbTe-CdTe Solid Solution Grown by Physical Vapour Transport Method*”, Acta Physica Polonica A **116** (5), 959-961 (2009)
2. Dziawa P., Sadowski J., Dłuzewski P., Lusakowska E., Domukhovski V., Taliashvili B., Wojciechowski T., Baczewski L. T., Bukala M., Galicka M., Buczko R., Kacman P. and Story T. „*Defect free PbTe nanowires grown by molecular beam epitaxy on GaAs(111)B substrates*”, Crystal Growth & Design **10** (1), 109-113, (2010)

Zamieszczone w rozprawie wyniki były prezentowane przeze mnie na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Na konferencjach tych:

wygłosiłam **3 referaty zaproszone**:

1. „*III - V nanowires of wurtzite structure*” M. Galicka, M. Bukala, R. Buczko, P. Kacman, H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro and L. Houben; 4<sup>th</sup> Nanowire Growth Workshop, Paryż, Francja 2009
2. „*Wurcytowe nanodruty GaAs i InAs*” M. Galicka, M. Bukala, R. Buczko, P. Kacman, H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin, M. Heiblum and L. Houben; Sesja Sprawozdawcza IF PAN za rok 2009
3. „*Zależny od struktury ferromagnetyzm w nanodrutach III-V domieszkowanych Mn*” M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman; Sesja Sprawozdawcza IF PAN za rok 2011

wyłosiłam **5 prezentacji ustnych**:

1. „*Nanodruty III-V: Analiza stabilności*” M. Galicka, M. Buwała, R. Buczko and P. Kacman; Sympozjum doktoranckie IF PAN, Jadwisin 2009
2. „*Modeling of Mn-doped III-V Nanowires*” M. Galicka, M. Buwała, R. Buczko and P. Kacman; XXXVIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2009”, Krynica 2009
3. „*Wurcytowe nanodruty GaAs i InAs*” M. Galicka, M. Buwała, R. Buczko and P. Kacman; V Konferencja Młodych Fizyków, Rzeszów 2010
4. „*Ferromagnetism in Mn-doped III-V nanowires*” M. Galicka, M. Buwała, R. Buczko and P. Kacman; E-MRS Fall Meeting 2010, Symposium N, Warszawa 2010
5. „*First-Principles Study of Doped III-V nanowires*” M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman; 40<sup>th</sup> International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2011”, Krynica 2011

oraz zaprezentowałam **10 plakatów**:

1. „*Modeling of small diameter semiconductor nanowires*” M. Buwała, M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman; XXXVI International School on the Physics of Semiconducting Compounds „Jaszowiec 2007”, Jaszowiec 2007
2. „*Modeling of small diameter semiconductor nanowires*” M. Buwała, M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman; Sesja Sprawozdawcza IF PAN za rok 2007
3. „*Wurtzite - Zinc-Blende competition in GaAs and InAs nanowires*” M. Buwała, M. Galicka, R. Buczko, P. Kacman, H. Shtrikman, R. Popovitz-Biro, A. Kretinin and M. Heiblum; XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds „Jaszowiec 2008”, Jaszowiec 2008
4. „*Modelling the Structure of GaAs and InAs Nanowires*” M. Galicka, M. Buwała, R. Buczko and P. Kacman; Nanowires One Dimensional Electronics NODE Summer School in Cortona, Cortona, Włochy 2008

5. „*Modelling the Structure of GaAs and InAs Nanowires*” M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko i P. Kacman; Sesja Sprawozdawcza IF PAN za rok 2008
6. „*Modeling of Mn-doped III-V Nanowires*” M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko and P. Kacman; Fifth International School and Conference on Spintronics and Quantum Information Technology, Kraków 2009
7. „*Properties of Mn doped GaAs and InAs nanowires*” M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko and P. Kacman; 5<sup>th</sup> Nanowire Growth Workshop, Rzym, Włochy 2010
8. „*Properties of Mn doped GaAs and InAs nanowires*” M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko and P. Kacman; Sesja Sprawozdawcza IF PAN za rok 2010
9. „*First-principles study of doped GaAs nanowires*” M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman; 473<sup>rd</sup> Wilhelm and Else Heraeus Seminar on „III-V Nanowires – Growth, Properties and Applications”, Bad Honnef, Niemcy 2011
10. „*Doped InAs nanowires - first-principles study*” M. Galicka, R. Buczko and P. Kacman; 15<sup>th</sup> International Conference on Narrow Gap Systems (NGS15), Blacksburg, USA 2011

Ponadto wygłosiłam **7 wykładów seminaryjnych:**

1. M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko i P. Kacman „*Metody redukcji błędów ułożenia w nanodrutach wurcytowych III-V*” – Seminarium ON 4, 2009
2. M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko i P. Kacman „*Nanodrutry III-V, IV-VI: analiza stabilności, metody redukcji błędów ułożenia*” – seminarium Fizyki Materii Skondensowanej, IF PAN 2009
3. M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko i P. Kacman „*Nanodrutry III-V: Analiza stabilności*” – Sympozjum doktoranckie, Jadwisin, IF PAN 2009
4. M. Galicka, M. Bukała, R. Buczko i P. Kacman „*Modeling of Mn-doped III-V Nanowires*” – Seminarium ON 4, IF PAN 2009

5. M. Galicka, M. BuKała, R. Buczko i P. Kacman „*Wurcytowe nanodrutu GaAs i InAs*” – Seminarium rentgenowskie, IF PAN 2010
6. M. Galicka, M. BuKała, R. Buczko and P. Kacman „*Ferromagnetyzm w drutach III-V domieszkowanych Mn*” – Seminarium Teoria i Modelowanie Nanostruktur, Uniwersytet Warszawski 2010
7. M. Galicka, R. Buczko i P. Kacman „*Analiza teoretyczna domieszkowanych nanodrutów GaAs i InAs*” – Seminarium oddziałowe ON 4, IF PAN 2011

Jestem również współautorką wykładów zaproszonych, prezentacji ustnych oraz plakatów, które prezentowane były między innymi na następujących konferencjach:

- 29<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro, Brazylia 2008
- The 18<sup>th</sup> International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems (EP2DS-18), Kobe, Japonia 2009
- 14<sup>th</sup> International Conference on II-VI compounds, St. Petersburg, Rosja 2009
- 6<sup>th</sup> Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR6), Izmir Cesme, Turcja 2010
- XXXIX International School and Conference on the Physics of Semiconductors „Jaszowiec 2010” Krynica 2010
- International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN-2010), Pekin, Chiny 2010
- 30<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Seul, Korea Południowa 2010
- 7<sup>th</sup> International Conference on Low Dimensional Structures and Devices, Telchac, Nuevo Yucatan/Mexican Caribbean, Meksyk 2011
- 15<sup>th</sup> Conference on Modulated Semiconductor Structures, Tallahassee, USA 2011

- Polsko-Rosyjskie seminarium na temat nanotechnologii, Warszawa 2011
- Joint Polish Japanese Workshop, Warszawa 2011

Nagrody i wyróżnienia:

- Nagroda naukowa dyrektora Instytutu Fizyki PAN 2009 za współautorstwo w pracy Hadas Shtrikman, Ronit Popovitz-Biro, Andrey Kretinin, Lothar Houben, Moty Heiblum, Małgorzata Bukała, Marta Galicka, Ryszard Buczek, and Perła Kacman „Method for Suppression of Stacking Faults in Wurtzite III-V Nanowires” *Nano Lett.* 9, 1506 (2009)
- Lureatka 20 edycji konkursu w programie START – stypendia dla młodych uczonych przyznawane przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej

Udział w projektach badawczych:

1. Projekt 6-go PR KE Nr 015728 „NANOSPIN - Semiconductor nanospintronics” IF PAN, zakończony w 2008, wykonawca
2. Grant Nr W911F -08-1-0231 DARPA USA „New thermoelectric materials based on PbTe-MnTe and PbTe-CdTe semiconductors” IF PAN, zakończony w 2009, wykonawca
3. Projekt Nr PITN-GA-2008-215368 „SemiSpinNet - Initial training in nanoscale semiconductor spintronics” IF PAN, realizowany od 2010, wykonawca
4. Grant promotorski Ministra Nauk i Szkolnictwa Wyższego Nr N N202 483839 pt.: „Badanie struktury krystalicznej, elektronowej i właściwości magnetycznych nanodrutów ze związków półprzewodnikowych III-V” IF PAN, realizowany od 2010, wykonawca

Ponadto ostatnio uzyskałam finansowanie projektu badawczego o numerze IP2011 013671 w ramach programu Iuventus Plus 2011 pt.: „Badania właściwości strukturalnych i elektronowych domieszkowanych nanodrutów GaAs i InAs”

## *Bibliografia*

- [1] Wagner R. S. and Ellis W. S. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 5 (1964).
- [2] Cui Y., Duan X., Hu J. and Lieber C. M. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5213 (2000).
- [3] Czaban J. A., Thompson D. A. and LaPierre R. R. *Nano Lett.* **9**, 148 (2009).
- [4] Hua B., Motohisa J., Kobayashi Y., Hara S. and Fukui T. *Nano Lett.* **9**, 112 (2009).
- [5] Duan X., Huang Y., Cui Y., Wang J. and Lieber C. M. *Nature* **409**, 66 (2001).
- [6] Patolsky F., Zheng G. and Lieber C. M. *Anal. Chem.* **78**, 4260 (2006).
- [7] Yi S. S., Girolami G., Amano J., Islam M. S., Sharma S., Kamins T. I. and Kimukin I. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 133121 (2006).
- [8] Glas F., Harmand J.-C. and Patriarche G. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 146101 (2007).
- [9] Dubrowskii V. G. and Sibirev N. V. *Phys. Rev. B* **77**, 035414 (2008).
- [10] Akiyama T., Sano K., Nakamura K. and Ito T. *Japan. J. Appl. Phys.* **45**, L275 (2006).
- [11] Leitsmann R. and Bechstedt F. *J. Appl. Phys.* **102**, 063528 (2007).
- [12] Akiyama T., Nakamura K. and Ito T. *Phys. Rev. B* **73**, 235308 (2006).
- [13] Thelander C., Agarwal P., Brongersma S., Eymery J., Feiner L. F., Forchel A., Scheffler M., Riess W., Ohlsson B. J., Gösele U. and Samuelson L. *Mater. Today* **9**, 28 (2006).
- [14] Ford A. C., Chuang S., Ho J. C., Chueh Y.-L., Fan Z. and Javey A. *Nano Lett.* **10**, 509 (2010).

- [15] Tambe M. J., Ren S. and Gradeak S. *Nano Lett.* **10**, 4584 (2010).
- [16] Dufouleur J., Colombo C., Garma T., Ketterer B., Uccelli E., Nicotra M. and Fontcuberta i Morral A. *Nano Lett.* **10**, 1734 (2010).
- [17] Komsa H. P., Arola E., Pakarinen J., Peng C. S. and Rantala T. T. *Phys. Rev. B* **79**, 115208 (2009).
- [18] Leao C. R., Fazzio A. and da Silva A. J. R. *Nano Lett.* **8**, 1866 (2008).
- [19] Lieber C. M. *Mater. Res. Soc. Bull.* **28**, 486 (2003).
- [20] Greytak A. B., Lauhon L. J., Gudiksen M. S. and Lieber C. M. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4176 (2004).
- [21] Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A. and Norris D. J. *Nature* (London) **436**, 91 (2005).
- [22] Peelaers H., Partoens B. and Peeters F. M. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 263103 (2007).
- [23] Ghaderi N., Peressi M., Binggeli N. and Akbarzadeh H. *Phys. Rev. B* **81**, 155311 (2010).
- [24] Sadowski J., Dłużewski P., Kret S., Janik E., Łusakowska E., Kanski J., Presz A., Terki F., Charar S. and Tang D. *Nano Lett.* **7**, 2724 (2007).
- [25] Dłużewski P., Sadowski J., Kret S., Dąbrowski J. and Sobczak K. *J. Microscopy* **236**, 115 (2009).
- [26] Rudolph A., Soda M., Kiessling M., Wojtowicz T., Schuh D., Wegscheider W., Zweck J., Back C. and Reiger E. *Nano Lett.* **9**, 3860 (2009).
- [27] Kim E.-T., Madhukar A., Ye Z. and Campbell J. C. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3277 (2004).
- [28] Smith D. L. and Mailhiot C. *J. Appl. Phys.* **62**, 2545 (1987).
- [29] Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A., Houben L., Heiblum M., Bucała M., Galicka M., Buczko R. and Kacman P. *Nano Lett.* **9**, 1509 (2009).
- [30] McMahon M. I. and Nelmes R. J. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 215505 (2005).

- [31] Orton J. „*The Story of Semiconductors*” Oxford University Press, Nowy Jork (2004).
- [32] <http://www.semiconductors.co.uk/propiiiiv5653.htm>
- [33] Dietl T., Ohno H. and Matsukura F. *Phys. Rev. B* **63**, 195205 (2001).
- [34] Kresse G. and Hafner J. *Phys. Rev. B* **47**, R558 (1993).
- [35] Hohenberg P. and Kohn W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [36] Kohn W. and Sham L. J. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [37] von Barth U. and Hedin L. *J. Phys. C: Solid State Physics* **5**,1629 (1972).
- [38] Slater J. *Phys. Rev.* **81**,385 (1951).
- [39] Ceperley M. and Alder B. J. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [40] Vosko S. H., Wilk L. and Nusair M. *Can. J. Phys.* **58**,1200 (1980).
- [41] Perdew J. and Wang Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244, (1992).
- [42] Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J. and Sutton A. P. *Phys. Rev. B* **75**, 1505 (1998).
- [43] Rohrbach A., Kresse G. and Hafner J. *J. Phys.: Condens Matter* **15**, 279 (2003).
- [44] Petersen M., Hafner J. and Marsman M. *J. Phys.: Condens Matter* **18**, 7021 (2006).
- [45] Hafner J. *J. Comput. Chem.* **29**, 2044 (2008).
- [46] Kresse G. and Hafner J. *J. Phys.: Condens Matter* **6**, 8245 (1994).
- [47] Troullier N. and Martins J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1993).
- [48] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [49] Louie S. G., Froyen S. and Cohen M. L. *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [50] Blöchl P. E. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).

- [51] Kresse G. and Joubert J. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [52] Perdew J. P., Burke K. and Wang Y. *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [53] Kresse G. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [54] Shick A. B., Kudrnovský J. and Drchal V. *Phys. Rev. B* **69**, 125207 (2004).
- [55] Hiruma K., Yazawa M., Katsuyama T., Ogawa K., Haraguchi K., Koguchi M. and Kakibayashi H. *J. Appl. Phys.* **77**, 447 (1995).
- [56] Ohlsson B. J., Björk M. T., Magnusson M. H., Deppert K., Samuelson L. and Wallenberg L. R. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3335 (2001).
- [57] Yeh C. Y., Lu Z. W., Froyen S. and Zunger A. *Phys. Rev. B* **45**, 12130 (1992).
- [58] Murayama M. and Nakayama T. *Phys. Rev. B* **49**, 4710 (1994).
- [59] Grüning M., Marini A., and Rubio A. *J. Chem. Phys.* **124**, 154108 (2006).
- [60] Hamann D. R. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
- [61] Moll N., Kley A., Pehlke E. and Scheffler M. *Phys. Rev. B* **54**, 8844 (1996).
- [62] Bechstedt F. „*Principles of Surface Physics*” Springer, Germany, (2003).
- [63] Bukała M., Galicka M., Buczko R. and Kacman P. *Acta Phys. Pol. A* **112**, 425 (2007).
- [64] Galicka M., Bukała M., Buczko R. and Kacman P. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 454226 (2008).
- [65] Piccin M., Bais G., Grillo V., Jabeen F., De Franceschi S., Carlino E., Lazzarino M., Romanato F., Businaro L., Rubini S., Martelli F. and Franciosi A. *Physica E* **37**, 134 (2007).
- [66] Persson A. I., Ohlsson B. J., Jeppesen S. and Samuelson L. *J. Cryst. Growth* **272**, 167 (2004)
- [67] Qian G.-X., Martin R. M. and Chadi D. J. *Phys. Rev. B* **37**, 1303 (1988).
- [68] Pehlke E., Moll N., Kley A. and Scheffler M. *Appl. Phys. A* **65**, 525 (1997).

- [69] Yeh Ch-Y., Lu Z. W., Froyen S. and Zunger A. *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
- [70] Bukala M., Galicka M., Buczko R., Kacman P., Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A. and Heiblum M. *AIP Conf. Proc. Vol. 1199 „Physics of Semiconductors: 29<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Rio de Janeiro, 2008”*, 349 (2009),
- [71] Plante M. C. and LaPierre R. R. *Nanotech.* **19**, 495603 (2008).
- [72] Shtrikman H., Popovitz-Biro R., Kretinin A. and Heiblum M. *Nano Lett.* **9**, 215 (2009).
- [73] Patriarche G., Glas F., Tchernycheva M., Sartel C., Largeau L. and Harmand J.-C. *Nano Lett.* **8**, 1638 (2008).
- [74] Janik E., Dynowska E., Bąk-Misiuk J., Szuszkiewicz W., Wojtowicz T., Karczewski G., Zakrzewski A. K. and Kossut J. *Thin Solid Films* **267**, 74 (1995).
- [75] Dubrowskii V. G., Cirilin G. E., Soshnikov I. P., Tonkikh A. A., Sibirev N. V., Samsonenko Y. B. and Ustinov V. M. *Phys. Rev. B* **71**, 205325 (2005).
- [76] Ohno H. *Science* **281**, 951 (1998).
- [77] Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T. and Ohtani K. *Nature* **408**, 944 (2000).
- [78] Csontos M., Mihaly G., Janko B., Wojtowicz T., Liu X. and Furdyna J. K. *Nat. Mater.* **4**, 447 (2005).
- [79] Van Dorpe P., Liu Z., Van Roy W., Mottsny V. F., Sawicki M., Borghs G. and De Boeck J. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3495 (2004).
- [80] Tanaka M. and Higo Y. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 026602 (2001).
- [81] Sakamoto N., Hirakawa K. and Ikoma T. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1444 (1995).
- [82] Furdyna J. K. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [83] Munekata H., Ohno H., von Molnar S., Segmuller A., Chang L. L. and Esaki L. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989).

- [84] Maccherozzi F., Sperl M., Panaccione G., Minar J., Polesya S., Ebert H., Wurstbauer U., Hochstrasser M., Rossi G., Woltersdorf G., Wegscheider W. and Back C. H. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267201 (2008).
- [85] Xu X., Wei W., Qiu X., Yu K., Yu R., Si S., Xu G., Huang W. and Peng B. *Nanotechnology* **17**, 3416 (2006).
- [86] Kretinin A. V., Popovitz-Biro R., Mahalu D. and Shtrikman H. *Nano Lett.* **10**, 3439 (2010).
- [87] Sapra S., Sarma D. D., Sanvito S. and Hill N. A. *Nano Lett.* **2**, 605 (2002).
- [88] Galicka M., Bukala M., Buczko R. and Kacman P. *AIP Conf. Proc. Vol. 1399* „*Physics of Semiconductors: 30<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, Seoul, 2010*”, 739 (2011).
- [89] Galicka M., Buczko R. and Kacman P. *Nano Lett.* **11**, 3319 (2011).
- [90] da Silva A. J. R., Fazzio A., dos Santos R. R., and Oliveira L. E. *Physica B* **340-342**, 874 (2003).
- [91] Franceschetti A., Zunger A. and van Schilfsgaarde M. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 242203 (2007).
- [92] Xiangyang H., Makmal A., Chelikowsky J. R. and Kronik L. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236801 (2005).
- [93] Prywatne rozmowy z Peterem Krogstrupem, Centrum Nanonauki, Instytut Nielsa Bohra, Uniwersytet Kopenhaski, Dania.
- [94] Hilse M., Ramsteiner M., Breuer S., Geelhaar L. and Riechert H. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193104 (2010).
- [95] Malik R. J., Nagle J., Micovic M., Harris T., Ryan R. W. and Hopkins L. C. *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 850 (1992).