

空位对纤锌矿型 AlN 自发极化影响的最大局域化 Wannier 函数方法研究*

牛海波¹⁾²⁾ 陈光德¹⁾ 伍叶龙^{1)†} 耶红刚¹⁾

1) (西安交通大学应用物理系, 西安 710049)

2) (西安交通大学城市学院物理教学中心, 西安 710018)

(2014年4月7日收到; 2014年4月28日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法, 计算了纤锌矿型 AlN 中引入不同电荷态的 N 空位和 Al 空位时结构中最大局域化 Wannier 函数, 并根据 Wannier 函数的空间分布及空间分布的几何中心位置, 对空位引起的晶体电子结构变化及 [0001], $[\bar{1}010]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上的自发极化进行了研究. 结果表明, 利用最大局域化 Wannier 函数分析电子结构具有直观的特点, 清晰地表明 N—Al 键具有较强的离子性. 研究发现, N 空位结构中悬挂键上电荷向空位处转移, 而 Al 空位结构中悬挂键上电荷则远离空位, 沿悬挂键方向移动到 N 原子一侧. 同时发现, 空位的引入破坏了 $[\bar{1}010]$, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上的中心对称结构, 产生了极化, 且极化强度随着空位电荷态的增加而增大. 在 [0001] 晶向上, 随着 N 空位电荷态的增加, 空位周围电子结构发生了剧烈变化, 使得自发极化发生了逆转, 极化强度随着电荷态的增加而增大; 而在 Al 空位中, 随着电荷态的增加, 自发极化沿原方向显著增加, 但没有发生极化反转.

关键词: 空位, 最大局域化 Wannier 函数, 自发极化, 第一性原理

PACS: 77.22.Ej, 71.15.Mb, 77.55.hd, 61.72.jd

DOI: 10.7498/aps.63.167701

1 引言

近年来, 半导体领域的研究热点已经逐渐由 GaAs, InP 等第二代窄禁带半导体转向具有宽禁带 (禁带宽度高于 2.2 eV) 的第三代 GaN, ZnO, AlN 等半导体. 六方晶系纤锌矿结构的 AlN 是一种直接带隙半导体材料, 带隙宽度达到 6.2 eV, 这一特点使其在短波长光电子器件领域具有重要的应用价值. 2006 年, Taniyasu 等^[1] 成功制作出基于 AlN 的波长为 210 nm 的发光二极管. 此外, 通过组成 AlGa_xN_{1-x} 三元合金, 还可制成带宽可调的发光器件^[2-4], 在深紫外领域中具有广阔的前景. 另一方面, 由于纤锌矿结构原子间所成的键中沿 [0001] 方向的键比其他三个键稍长一些, 从而导致原胞中正

负电荷中心不重合, 形成一个内建电场, 即存在自发极化, 自发极化是由晶体结构决定的, 是纤锌矿结构晶体的本征属性. AlN 的晶格参数 c/a 和 u 偏离理想值 (1.633 和 0.375) 最多, 因此, AlN 的一个显著特点是具有很强的极化现象, 经典的钙钛矿型铁电体的自发极化强度仅比 AlN 自发极化强度大 3—5 倍^[5]. 即使在氮化物中, 与 GaN, InN 相比, 由于 AlN 晶体中化学键的离子性更强, 从而导致极化场问题在 AlN 中尤为突出, 内建电场强度几乎是 GaN, InN 内建电场强度的 2—3 倍^[6]. 因此, AlN 被认为是目前发现的纤锌矿结构晶体中自发极化强度最大的晶体, 在压力传感器、表面声波器件和微力学系统等方面具有广阔的应用前景.

N 空位是 AlN 晶体生长过程中最常见的缺陷, N 空位的存在会改变晶体的电子结构, 不仅会影响

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176079) 和陕西省教育厅自然科学基金 (批准号: 2013JK0621) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yelongwu@mail.xjtu.edu.cn

器件的光电特性, 而且由于其改变了晶体结构对称性, 极化性质也会受到影响. 相比于N空位, Al空位不容易产生, 但近期的实验及计算表明AlN的光学性质与Al空位有关, 如AlN中发生的紫外吸收被认为是Al空位导致的^[7,8]. 由于极化场的存在会使半导体中能带发生弯曲, 进而降低发光效率, 影响材料的光学性能, 因此有必要计算Al空位对自发极化的影响. 结合第一性原理计算, 本文利用最大局域化Wannier函数方法研究了不同电荷态的N空位及Al空位对AlN电子结构和极化性质的影响, 并与有关报道进行了对比, 发现最大局域化Wannier函数方法在分析空位电子结构和计算极化性质时能更简单直接地给出清晰的物理图像.

2 计算理论及方法

2.1 自发极化

由于晶体结构存在周期性, 在计算宏观极化时会因选取的周期性单元不同而使结果不能保持一致, 从而产生很大的困扰. Kingsmith 和 Vanderbilt^[9] 于1993年提出了现代极化理论, 其核心思想是不直接研究极化强度 P , 而以具有物理意义的极化强度的改变量 ΔP 为研究对象, 当系统绝热缓慢地由状态 λ_1 变为状态 λ_2 时, ΔP 具有确定性, 可表示为

$$\Delta P = P(\lambda_2) - P(\lambda_1). \quad (1)$$

对于纤锌矿结构AlN中自发极化强度的计算, 按照上述理论, 需建立自发极化强度为零的参照结构, 纤锌矿结构与参照结构的极化强度之差才是自发极化强度. 因为闪锌矿型AlN结构中心对称, 体系中自发极化强度为零, 一般将其作为参照结构. 我们采用最大局域化Wannier函数方法^[10]对(1)式中的极化强度 P 进行了计算. 所谓最大局域化Wannier函数是指通过引进局域化函数 Ω 对Wannier函数在空间中的分布进行最大程度的局域化. 最大局域化Wannier函数的一个显著特点是可以认为电荷局域在各Wannier函数空间分布的几何中心上(简称为Wannier中心), 因此, 可将Wannier中心看作点电荷, 从而整个晶体可以分成带正电的离子和带负电的Wannier中心, 再以此为分析电子结构. 这为晶体电子结构的描述提供

了一种更为清晰而直观的方法^[11-15]. 对于(1)式中的宏观极化强度 P , 可以方便地用Wannier中心表示为

$$P = P_{el} + P_{ion} = \frac{e}{V} \sum_j q_j \omega_j + \frac{e}{V} \sum_i q_i r_i, \quad (2)$$

其中, P_{el} 和 P_{ion} 分别表示电子部分和离子部分对极化的贡献, ω_j 和 q_j 为第 j 个Wannier中心的位置和所带的电荷数, r_i 和 q_i 分别为第 i 个离子的位置和所带电荷数, V 为晶胞体积. 对于Wannier中心所带的电荷数 q_j , 当只计算价带对应的Wannier函数时, 由于价带中电子处于全部占据状态, $q_j = -2$; 而当求解过程中不仅有价带, 还包含了电子部分占据的能带时, 则会产生部分占据的Wannier函数, 此时可通过求得每个Wannier函数对应的态密度, 然后积分到费米能级得到其所带电荷数^[16].

2.2 计算模型及方法

本文研究所用的晶胞是由 $3 \times 3 \times 2$ 单胞组成的超晶胞, 含有72个原子, 通过分别移除一个N原子和Al原子来模拟N空位和Al空位的情形. 超晶胞的晶格参数由优化后的纤锌矿结构AlN单胞晶格参数 ($a = 3.116 \text{ \AA}$, $c = 4.995 \text{ \AA}$, $u = 0.381$) 描述, 与实验值 ($a = 3.112 \text{ \AA}$, $c = 4.982 \text{ \AA}$, $u = 0.382$) 符合得很好. 计算采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 交换关联能采用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函进行处理, 选择Vanderbilt超软赝势描述电子-离子之间的相互作用, 平面波截断能设为40 Ry, 选取 $3 \times 3 \times 3$ 的Monkorst-Park K 点对全布里渊区求和, 总能变化收敛的标准为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 原子应力收敛标准为 0.005 eV/\AA . 利用开源软件Quantum-Espresso^[17] 完成以上计算, 它是利用第一性原理, 以密度泛函理论和分子动力学理论为基础的应用软件, 通过调整体系总电子数实现对不同电荷态空位结构的模拟. 在不同电荷态空位结构优化基础上, 利用Wannier90程序包^[18] 计算最大局域化Wannier函数, Ω 达到最大局域化的标准为相邻两步迭代计算结果相差 $1.0 \times 10^{-8} \text{ \AA}^2$. Wannier90作为一种后处理程序, 和Quantum-Espresso实现了很好的衔接, 计算时利用Quantum-Espresso软件进行自洽及非

自洽计算可得到基态电子波函数, 再由 Wannier90 程序进行后处理得到最大局域化 Wannier 函数.

3 计算结果及讨论

3.1 理想结构中的自发极化

通过构建 $1 \times 1 \times 3$ 的 AlN 纤锌矿模型和闪锌矿参照模型, 首先计算了纤锌矿型 AlN 理想结构中的最大局域化 Wannier 函数及自发极化强度. 由于纤锌矿及闪锌矿结构中 N, Al 原子轨道 sp^3 杂化, 因此在计算最大局域化 Wannier 函数时, 以 sp^3 轨道为 Wannier 函数的初始空间分布, 并以每个 N 原子位置作为 Wannier 中心的初始位置开始迭代, 计算了整个价带对应的 Wannier 函数. 图 1(a) 给出了利用第一性原理计算得到的纤锌矿型 AlN 的能带结构, 其直接禁带宽度为 4.16 eV, 与文献 [19] 结果一致, 但是小于实验值 (6.2 eV), 这是由于密度泛函引入 GGA 计算导致的, 并不影响对结果的分析. 根据 Wannier 函数进行插值计算得到了该组 Wannier 函数对应的能带 (图 1(a)), 其与利用第一性原理计算得到的能带结构符合得很好, 且每个 Wannier 函数对应的 Ω 在 $0.94-0.96 \text{ \AA}^2$ 之间, 远小于 Wannier90 程序所要求的 5 \AA^2 , 说明计算得到的 Wannier 函数较好地满足了要求. 图 1(b) 和 (c) 分别给出了 Wannier 中心的分布及 Wannier 函数的空间分布, 其中 Wannier 函数的空间分布形状清晰直观地反映了 N—Al 键 $sp^3-sp^3\sigma$ 成键的性质. 由于 Wannier 中心非常靠近 N 原子, 说明电荷向 N 原子发生了转移, 进而清楚地表明了 N—Al 键具有

很强的离子性. 根据 Abu-Farsakh 和 Qteish [20] 用 Wannier 中心位置判断键的离子性的方法, 我们计算得到 N—Al 键的离子性为 0.621, 在 III-V 族化合物中最高. 我们还发现, 如果以 Al 原子位置为初始 Wannier 中心位置, 尽管计算所用步骤较以 N 原子为初始位置的情形多, 但最后得到的计算结果一致, 说明 Wannier 函数的计算结果对初始函数的空间分布及 Wannier 中心位置并不是特别敏感.

根据 (1) 和 (2) 式, 以闪锌矿结构 AlN 为参照, 得到了纤锌矿结构 AlN 三个晶向上离子部分和电子部分对极化的贡献以及自发极化强度, 结果列于表 1. 计算时整个晶体可认为由 +3 价 Al 离子、+5 价的 N 离子及 -2 价的 Wannier 中心组成. 由于 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}010]$ 方向上晶体结构中心对称, 自发极化强度应为零, 从计算结果可以看出, 电子项与离子项互相抵消, 反映了这一特点; 在晶体外延生长的 $[0001]$ 方向上, 由于结构中心不对称以及 N—Al 键的强离子性, 使得电子部分的贡献远大于离子部分的贡献, 计算得到的自发极化强度为 -0.077 C/m^2 , 与文献 [6] 结果 (-0.081 C/m^2) 非常接近, 负号表示自发极化方向由 Al 原子指向 N 原子. 为了验证自发极化计算中所用的模型及方法, 我们同时计算了纤锌矿结构 GaN 三个晶向上的自发极化强度, 所得结果均与文献 [6] 的结果符合得很好, 也非常接近于 Lahnemann 等 [21] 利用实验直接测得的 GaN 自发极化强度值 ($(-0.022 \pm 0.007) \text{ C/m}^2$). 这说明本文计算方法及模型正确合理.

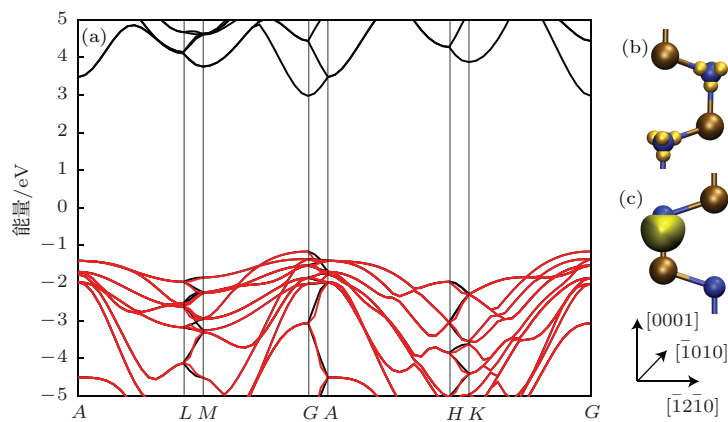


图 1 采用第一性原理计算得到的纤锌矿型 AlN 能带结构、Wannier 函数插值计算得到的价带结构以及 Wannier 中心的分布和 Wannier 函数的空间分布 (a) 采用第一性原理计算得到的纤锌矿型 AlN 能带结构 (黑线) 及 Wannier 函数插值计算得到的价带结构 (红线), 设定费米能级为 0 eV; (b) Wannier 中心 (黄色小球) 分布; (c) Wannier 函数的空间分布 (蓝色小球和褐色小球分别代表 N 原子和 Al 原子)

表1 AlN 和 GaN 三个晶向上的自发极化强度 (单位为 C/m²)

	晶向	ΔP_{el}	ΔP_{ion}	P_{sp}	文献 [6]
AlN	[0001]	-0.092	0.015	-0.077	-0.081
	$\bar{1}010$	-3.17	3.17	0	—
	$\bar{1}2\bar{1}0$	0	0	0	—
GaN	[0001]	-0.012	-0.019	-0.031	-0.0309
	$\bar{1}010$	-3.30	3.30	0	—
	$\bar{1}2\bar{1}0$	-5.71	5.71	0	—

3.2 不同电荷态N空位结构中的自发极化

N空位的引入产生了四个Al悬挂键,每个悬挂键上有0.75个价电子,总计有三个所谓的悬挂键电子.由于N空位为施主缺陷,因此,本文主要研究了四种电荷态的N空位电子结构,分别是中性空位(V_N^0)及三种带电空位(V_N^{1+} , V_N^{2+} , V_N^{3+}),其几何优化后结果如图2所示,其中 V_N^0 最近邻的四个Al原子中,[0001]方向的Al原子向上移动了0.07 Å,其余三个Al原子位置几乎没有变化,仍保持原有的结构对称性.当空位电荷态从+1向+3变化时,周围最近邻的四个Al原子逐渐向外移动,在 V_N^{2+} 和 V_N^{3+} 中尤其明显,其中[0001]方向的Al原子向上分别移动了0.36和0.63 Å,与文献[22]分析一致.在结构优化基础上,我们计算了不同电荷态空位结构的最大局域化Wannier函数.在计算过程中为了得到准确合理的Wannier函数,首先通过第一性原理计算得到了各空位结构的能带并进行了分析,如图3所示.从图3可以看出,四个Al悬挂键的相互作用使得在禁带中产生了四条缺陷态能带, V_N^0 中处于费米能级之下的缺陷态能带与价带存在耦合并被电子全部填充,而靠近导带的缺陷态能带存在三重简并且被费米能级穿越,因此这三条缺陷态能带被电子部分占据.在这种情况下,由于缺陷态能带都被电子占据以及它们之间的相互作用,我们将价带及四条缺陷态能带作为一个整体计算了对应的Wannier函数,共得到144个部分占据的Wannier函数.当空位处的电荷量从+1向+3变化时,四条缺陷态能带逐渐向导带方向移动. V_N^{1+} 中简并的三条缺陷态能带远离费米能级,仅剩最低的一条缺陷态能带被电子全部填充,因此以该全部占据的缺陷态能带与价带为整体计算了对应的Wannier函数,共得到141个全部占据的Wannier函数.在 V_N^{2+} 中,简并的三条缺陷态能带继续上移并与导带产生了耦合,而最低的缺陷态能带被费

米能级穿越使得电子部分占据,我们以该缺陷态能带和价带为整体,计算得到了141个部分占据的Wannier函数.对于 V_N^{3+} ,四条缺陷态能带进一步上移,其中能量最高的三条缺陷态能带已经深入导带,最低的缺陷态能带也处于费米能级之上,已成为空态,因此,我们不再考虑缺陷态能带,只计算价带对应的Wannier函数,得到了140个全占据的Wannier函数.为了判断求得的最大局域化Wannier函数的合理性,根据Wannier函数插值计算得到了被电子占据的缺陷态能带结构,如图3中红色点线所示(V_N^{3+} 缺陷态能带没有电子填充,因而给出了价带的Wannier函数插值能带以进行比较).从图3可以看出,两种能带结构符合得很好,进而说明了计算的合理性.特别是在缺陷态能带与价带耦合较强的情况下,插值计算仍能清晰地给出对应的缺陷态能带,如 V_N^0 中能量最低的缺陷态能带G点附近的走势,这是Wannier函数的一个独特的优点[23].

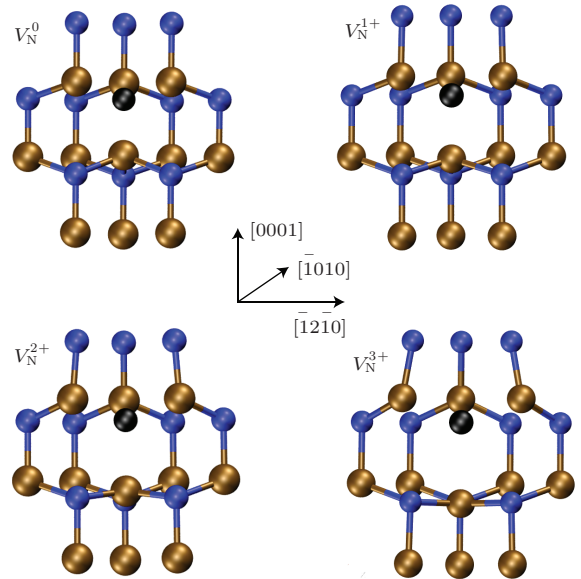


图2 四种不同电荷态N空位的优化结构(黑色小球代表空位)

晶体中的自发极化与电子结构紧密相关,与文献[22]相比,本文从最大局域化Wannier函数角度出发,直观地给出了不同电荷态N空位的电子结构变化.通过分析上述计算得到的Wannier中心的位置分布发现,在N空位次近邻格点以外的结构中,Wannier中心分布与理想结构情况下的分布一致,表明N空位对次近邻格点以外的电子结构影响很小.图4(a)—(d)分别给出了四种不同电荷态

N 空位次近邻格点以内结构中 Wannier 中心的分布. 从图 4(a)—(d) 可以看出, 当空位电荷态从 0 向 +3 变化时, 空位近邻的 N 原子周围的 Wannier 中心逐渐偏离 N—Al 键, 在 V_N^{3+} 中表现最明显, 清楚地说明了空位对电子结构的影响增大. 四个 Al 悬挂键上的电荷受空位影响最大, 可从缺陷态能带对应的 Wannier 中心的分布直观地看出电荷的变化. 在 V_N^0 , V_N^{1+} 及 V_N^{2+} 中, 缺陷态能带所对应的 Wannier 中心分布在空位附近, 说明悬挂键上的

电荷向空位转移. 这与 Laaksonen 等^[24] 利用密度泛函理论分析得到的结果一致, 但是 Wannier 函数更加直观. 在 V_N^{3+} 中, Al 悬挂键上的电荷则全部失掉. 图 4(e)—(h) 分别给出了图 4(a)—(d) 中缺陷态能带对应的 Wannier 函数的空间分布, 其形状直观地体现了 Al 悬挂键之间的相互作用. 值得注意的是, 对于 V_N^0 , 给出了两个 Wannier 函数的空间分布, 而对于 V_N^{3+} , 给出了次近邻 Wannier 函数的空间分布.

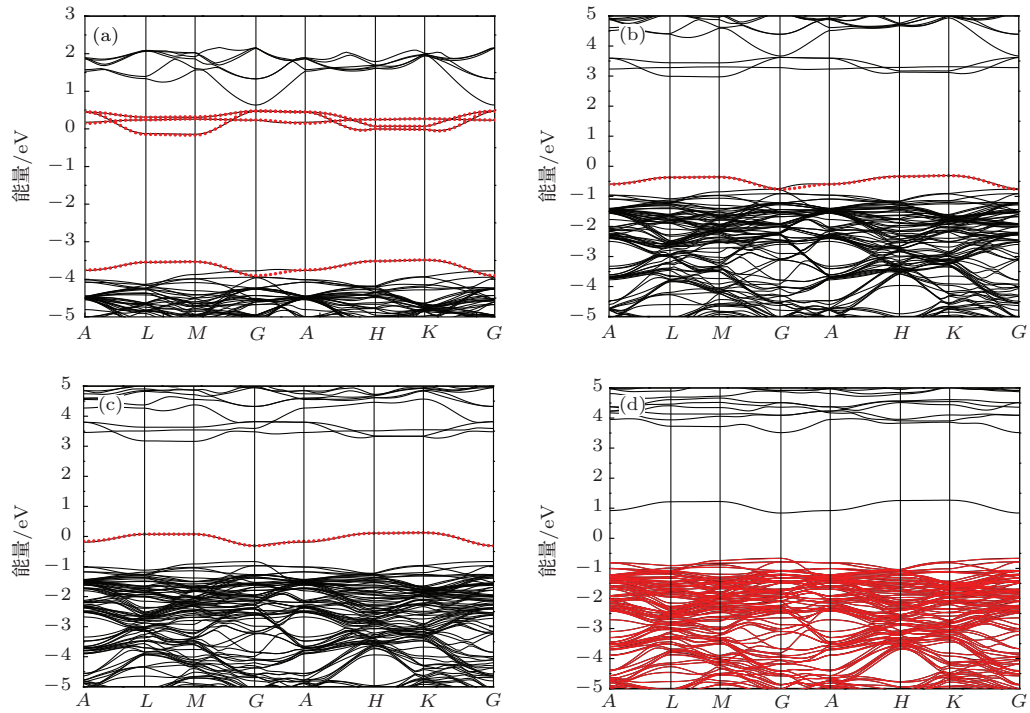


图 3 四种不同电荷态 N 空位的能带结构, 红色点线为利用 Wannier 函数插值计算得到的缺陷态能带, 设定费米能级为 0 eV (a) V_N^0 的能带结构; (b) V_N^{1+} 的能带结构; (c) V_N^{2+} 的能带结构; (d) V_N^{3+} 的能带结构

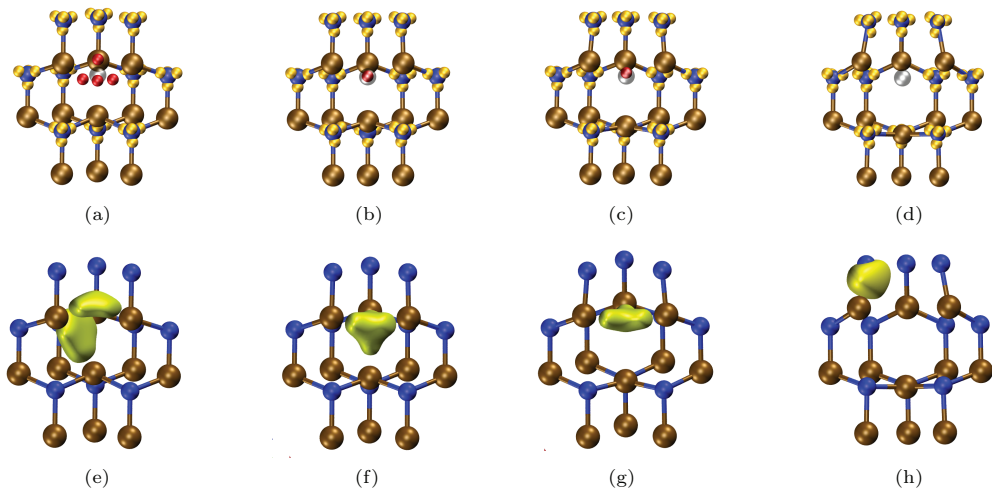


图 4 四种不同电荷态 N 空位次近邻格点以内结构中 Wannier 中心的分布及缺陷态能带对应的 Wannier 函数的空间分布 (a)—(d): V_N^0 , V_N^{1+} , V_N^{2+} 及 V_N^{3+} 次近邻格点以内结构中 Wannier 中心的分布, 红色小球代表缺陷态能带对应的 Wannier 中心, 透明小球代表空位; (e)—(h): V_N^0 , V_N^{1+} , V_N^{2+} 及 V_N^{3+} 中缺陷态能带对应的 Wannier 函数的空间分布

由上述分析可知, 随着空位电荷态从0变化到+3, 空位周围的电子结构发生了变化, 进而对结构的自发极化也会产生较大影响. 利用Wannier中心的电荷量及其分布, 计算了四种电荷态N空位结构中三个晶向上的自发极化强度, 结果列于表2. 由于空位的引入破坏了 $[\bar{1}010]$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上的中心对称结构, 产生了极化, 且极化强度随着空位电荷量的增大而增加. 在 $[0001]$ 晶向上, V_N^0 中自发极化强度沿原方向增加了12%, 而在其他三种缺陷结构中自发极化方向发生了逆转, 这是因为随着空位带电, 晶体中开始产生附加电场^[25], 而且晶体结构对称性进一步被破坏, 使得极化强度迅速增加. 以Al-N理想结构为参考, 分别计算了四种空位结构中离子部分和电子部分对自发极化贡献的变化(ΔP_{ion} , ΔP_{el}), 结果如表3所列. 由表3可知: V_N^0 中 ΔP_{ion} 大于 ΔP_{el} , 表明离子部分变化占主导地位, 这是由于相对于理想结构, 移除一个N原子造成离子部分变化更加剧烈; 从 V_N^{1+} 开始, ΔP_{ion} 几乎保持不变, 而空位周围电子结构随电荷态改变而发生大幅度变化, 使得 ΔP_{el} 快速增加, 进而逆转了极化方向. 比较四种不同电荷态空位结构中 ΔP_{el} 的变化可以发现, 在 $[0001]$ 晶向上变化最为剧烈, $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上次之, $[\bar{1}010]$ 晶向上变化最小, 表明附加电场对不同晶向上的极化性质影响不同.

3.3 不同电荷态Al空位结构中的自发极化

Al空位的引入产生了四个N悬挂键, 每个键上可认为有1.25个价电子, 总计产生五个价电子. 由于Al空位产生受主能级, 表现为受主缺陷, 我们研究了四种电荷态的Al空位, 分别是中性空位(V_{Al}^0)及三种带电空位(V_{Al}^{1-} , V_{Al}^{2-} , V_{Al}^{3-}). 通过观察优化后的四种电荷态Al空位结构发现, 在 V_{Al}^0 中, 最近邻的四个N原子都向外侧发生了明显移动, 与文献^[19]给出的结果一致. 在空位电荷态由-1变化到-3过程中, 与 V_{Al}^0 优化结果相比, $[0001]$ 方向上的近邻N原子向上轻微移动, 其他三个近邻N原子几乎保持着与 V_{Al}^0 中相同的位置, 表明Al空位的结构优化与空位电荷态关系不大, 这与N空位情况不同. 图5给出了四种空位的能带结构, 从图5(a)—(d)可以看出, 禁带中产生了四条缺陷态能带, 这主要是由N悬挂键相互作用形成的. 与N空位中的情况不同, Al空位中由于N原子轨道能量

较低, 因此四条缺陷态能带接近价带. 在 V_{Al}^0 , V_{Al}^{1-} 及 V_{Al}^{2-} 中, 费米能级穿越了能量最高的两条缺陷态能带, 两者被电子部分填充, 而在 V_{Al}^{3-} 中, 四条缺陷态能带都处在费米能级之下, 全部被电子填充. 根据这四种空位的能带结构, 我们将价带及缺陷态能带作为一个整体, 进行了最大局域化Wannier函数计算, 每种结构都得到了144个Wannier函数. 为了验证计算的合理性, 通过Wannier函数插值计算得到了四条缺陷态能带(图5, 红色点线), 其与第一性原理计算得到的能带符合得较好, 并清晰地示出了与价带耦合很强且能量最低的缺陷态能带的变化趋势, 进而说明了上述计算的合理性.

表2 $V_N^0, V_N^{1+}, V_N^{2+}$ 及 V_N^{3+} 三个晶向上的自发极化强度 (单位为 C/m^2)

晶向	V_N^0	V_N^{1+}	V_N^{2+}	V_N^{3+}
$[0001]$	-0.086	0.0644	0.202	0.351
$[\bar{1}010]$	0.020	0.0380	0.088	0.114
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	-0.020	0.0660	0.128	0.198

表3 $V_N^0, V_N^{1+}, V_N^{2+}$ 及 V_N^{3+} 三个晶向上离子和电子部分对自发极化贡献的变化 (单位为 C/m^2)

晶向	ΔP	V_N^0	V_N^{1+}	V_N^{2+}	V_N^{3+}
$[0001]$	ΔP_{ion}	-0.731	-0.729	-0.732	-0.731
	ΔP_{el}	0.722	0.871	1.006	1.153
$[\bar{1}010]$	ΔP_{ion}	-0.190	-0.190	-0.190	-0.190
	ΔP_{el}	0.210	0.228	0.287	0.314
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	ΔP_{ion}	-0.330	-0.330	-0.330	-0.330
	ΔP_{el}	0.310	0.396	0.458	0.528

对上述计算得到的Wannier中心分布进行了研究, 发现空位最近邻格点以外的结构中, 仅次近邻N原子周围几个Wannier中心稍偏离N—Al键, 其余Wannier中心的分布与理想结构中的分布几乎一致, 因此, Al空位对电子结构的影响主要施加在空位最近邻格点以内的结构中, 小于N空位对电子结构的影响. 图6(a)—(d)给出了四种电荷态Al空位次近邻格点以内结构中Wannier中心的分布, 与N空位中的情况不同, 缺陷态能带对应的Wannier中心并没有向空位处移动, 而是向近邻N原子一侧移动, 这是由于去掉一个Al原子后, 原有的N—Al键上的Al原子核对电子的吸引作用消失, 余下N原子核的吸引作用导致, 同

时电荷之间的排斥作用使得N原子周围的其余三个Wannier中心偏离了N—Al键, 随着空位电荷量的增加, 缺陷态能带对应的Wannier中心与N原子间距由0.39 Å增加到0.44 Å, 表明这种作用随之增强. 图6(e)—(h)给出了四种电荷态Al空位

结构的缺陷态能带对应的Wannier函数的空间分布. 从图6(e)—(h)可以看出, 它们均呈现 sp^3 杂化轨道特征, 其形状不同于图1(c)所示的 σ 键的成键态形状, 因此缺陷态能带上的电子并未参与成键.

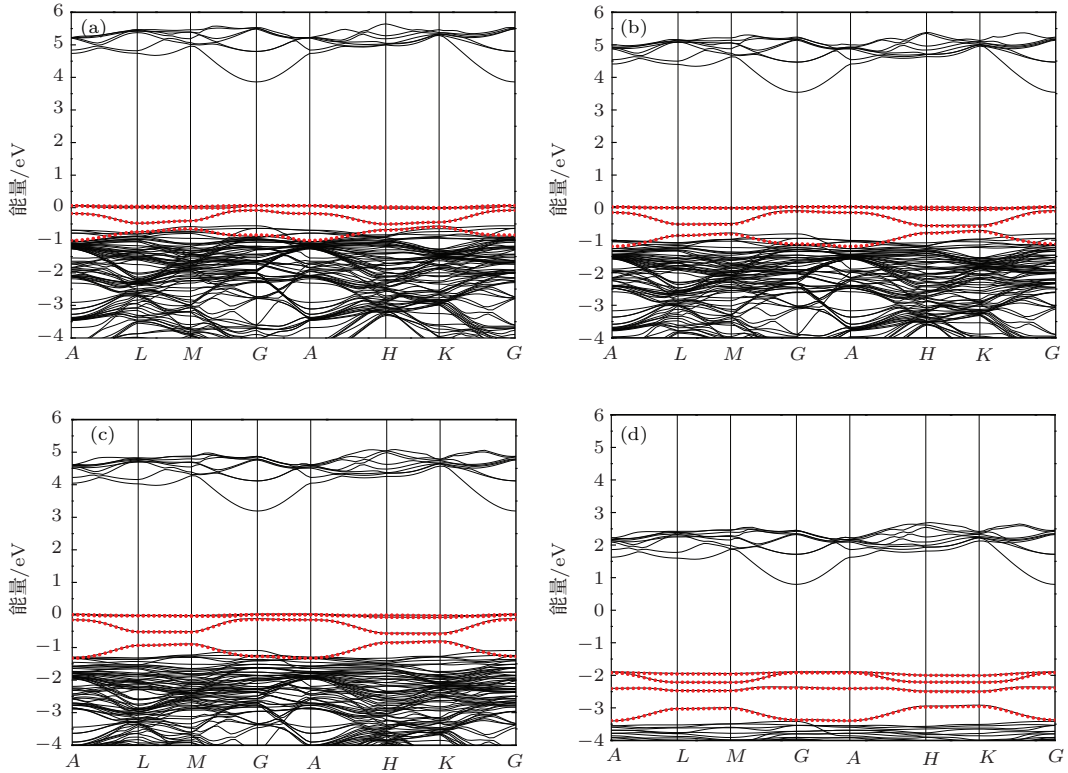


图5 四种不同电荷态Al空位的能带结构, 红色点线为Wannier函数插值计算得到的能带, 设定费米能级为0 eV (a) V_{Al}^0 的能带结构; (b) V_{Al}^{1-} 的能带结构; (c) V_{Al}^{2-} 的能带结构; (d) V_{Al}^{3-} 的能带结构

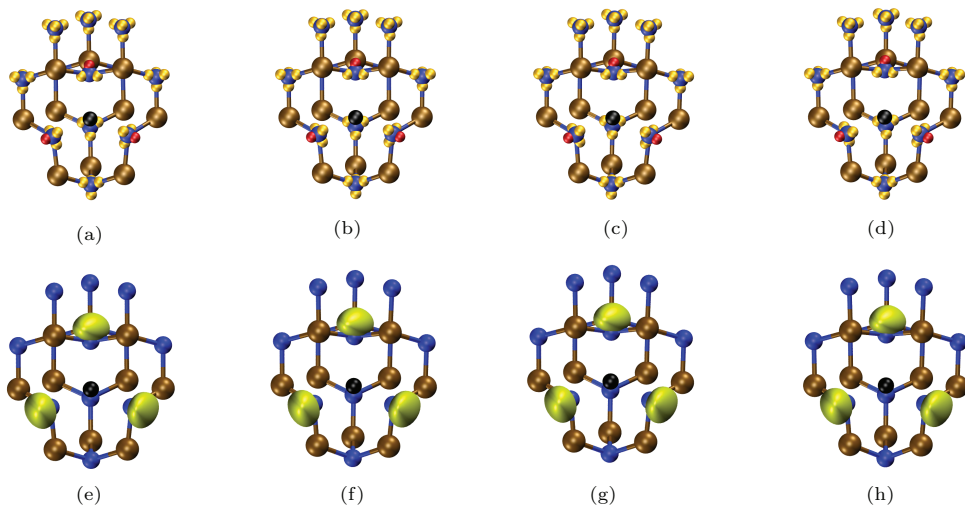


图6 四种不同电荷态Al空位次近邻格点以内结构中Wannier中心的分布及缺陷态能带对应的Wannier函数的空间分布 (a)—(d): V_{Al}^0 , V_{Al}^{1-} , V_{Al}^{2-} 及 V_{Al}^{3-} 次近邻格点以内结构中Wannier中心的分布, 红色小球代表缺陷态能带对应的Wannier中心, 黑色小球代表空位; (e)—(h): V_{Al}^0 , V_{Al}^{1-} , V_{Al}^{2-} 及 V_{Al}^{3-} 中缺陷态能带对应的Wannier函数的空间分布

表 4 列出了四种电荷态 Al 空位结构三个晶向上的自发极化. 与 N 空位类似, Al 空位的引入也破坏了 $[\bar{1}010]$ 及 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上的中心对称结构, 产生了极化, 且随着空位结构电荷量的增大而增加. 在非中心对称的 $[0001]$ 晶向上, V_{Al}^0 结构中自发极化并没有受到空位的影响, 而从 V_{Al}^{1-} 到 V_{Al}^{3-} , 随着空位电荷态的增大, 产生的附加电场随之增强, 使得自发极化强度沿原方向迅速增加, 与 N 空位结构中的情况不同的是极化方向并没有发生逆转, 我们认为这是因为所研究的 N 空位为正电荷态, 而 Al 空位呈现负电荷态, 两种电荷状态下晶体中的附加电场方向相反, 从而导致了 N 空位结构和 Al 空位结构中极化性质表现不同. 以理想 AlN 结构为参考时, 四种不同电荷态 Al 空位结构中离子部分和电子部分对自发极化贡献的变化 (ΔP_{ion} , ΔP_{el}) 如表 5 所列. 与 N 空位结构相似, ΔP_{ion} 在四种电荷态 Al 空位结构中保持一致, 而 ΔP_{el} 则受空位电荷态影响很大, 且在 $[0001]$ 晶向上表现最为明显, 这说明空位对 $[0001]$ 晶向上的极化性质影响最大.

表 4 V_{Al}^0 , V_{Al}^{1-} , V_{Al}^{2-} 及 V_{Al}^{3-} 三个晶向上的自发极化强度 (单位为 C/m^2)

晶向	V_{Al}^0	V_{Al}^{1-}	V_{Al}^{2-}	V_{Al}^{3-}
$[0001]$	-0.077	-0.190	-0.337	-0.402
$[\bar{1}010]$	0.035	-0.096	-0.117	-0.149
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	0.007	-0.085	-0.167	-0.212

表 5 V_{Al}^0 , V_{Al}^{1-} , V_{Al}^{2-} 及 V_{Al}^{3-} 三个晶向上离子和电子部分对自发极化贡献的变化 (单位为 C/m^2)

晶向	ΔP	V_{Al}^0	V_{Al}^{1-}	V_{Al}^{2-}	V_{Al}^{3-}
$[0001]$	ΔP_{ion}	-0.318	-0.317	-0.316	-0.314
	ΔP_{el}	0.318	0.204	0.055	-0.011
$[\bar{1}010]$	ΔP_{ion}	-0.114	-0.114	-0.114	-0.114
	ΔP_{el}	0.149	0.088	0.032	0.0005
$[\bar{1}2\bar{1}0]$	ΔP_{ion}	-0.198	-0.198	-0.198	-0.198
	ΔP_{el}	0.205	0.127	0.046	0.0005

4 结 论

采用最大局域化 Wannier 函数方法并结合第一性原理计算, 本文分析了纤锌矿结构 AlN 中不同电荷态下 N 空位和 Al 空位的电子结构. 计算得到

的 Wannier 函数的空间分布及 Wannier 中心分布清晰地表明 N—Al 键具有较强的离子性, 在 N 空位结构中悬挂键上电荷向空位转移, 而在 Al 空位结构中悬挂键电荷则远离空位, 向 N 原子一侧移动, 认为这是由于近邻 N 原子核作用导致. 晶体电子结构的变化会对极化性质产生影响, 利用 Wannier 中心计算了各种空位中不同晶向上的自发极化强度, 发现空位对 $[0001]$ 晶向上极化性质影响最大. 由于空位的引入破坏了 $[\bar{1}010]$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶向上的中心对称结构, 产生了自发极化, 且极化强度随着电荷态的增大而增加. 在外延生长的 $[0001]$ 晶向上, 随着空位电荷态的增加, N 空位中电子结构剧烈变化, 附加电场增强, 使得 $[0001]$ 方向上的自发极化发生了反转; 而在 Al 空位中, 随着电荷态的增大, $[0001]$ 晶向上自发极化强度沿原方向增加, 并没有发生反转, 认为产生这种情况的原因是由于 N 空位和 Al 空位中附加电场方向相反.

参考文献

- [1] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T 2006 *Nature* **441** 325
- [2] Nishida T, Saito H, Kobayashi N 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 711
- [3] Walker D, Zhang X, Kung P, Saxler A, Javadpour S, Xu J, Razeghi M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2100
- [4] Hung A, Russo S P, McCulloch D G, Prawer S 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4890
- [5] Zhong W, King-Smith R D, Vanderbilt D 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 3618
- [6] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10024
- [7] Maki J M, Makkonen I, Tuomisto F, Karjalainen A, Suihkonen S, Raisanen J, Chemekova T Y, Makarov Y N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 081204
- [8] Schulz T, Albrecht M, Irmscher K, Hartmann C, Wollweber J, Fornari R 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 1513
- [9] Kingsmith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [10] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [11] Benson D, Sankey O F, Häussermann U 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125211
- [12] Gao F, Bylaska E J, El-Azab A, Weber W J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5565
- [13] Corsetti F, Mostofi A A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 035209
- [14] Gao S P, Zhu T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137103 (in Chinese) [高尚鹏, 祝桐 2012 物理学报 **61** 137103]
- [15] Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, Souza I, Vanderbilt D 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1419
- [16] Andrinopoulos L, Hine N D, Mostofi A A 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 154105

- [17] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti G L, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen A P, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [18] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685
- [19] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Zhang J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5376 (in Chinese) [耶红刚, 陈光德, 竹有章, 张俊武 2007 物理学报 **56** 5376]
- [20] Abu-Farsakh H, Qteish A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 085201
- [21] Lahnemann J, Brandt O, Jahn U, Pfuller C, Roder C, Dogan P, Grosse F, Belabbes A, Bechstedt F, Trampert A, Geelhaar L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 081302
- [22] Ye H G, Chen G D, Zhu Y Z, Lu H M 2007 *Chin. Phys.* **16** 3803
- [23] Yates J R, Wang X J, Vanderbilt D, Souza I 2009 *Phys. Rev. B* **75** 195121
- [24] Laaksonen K, Ganchenkova M G, Nieminen R M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 015803
- [25] Vail J M, Schindel D, Yang A, Penner O, Pandey R, Jiang H, Blanco M A, Costales A, Qiu Q C, Xu Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 3371

Influence of vacancy on spontaneous polarization of wurtzite AlN: a maximally localized Wannier function study*

Niu Hai-Bo¹⁾²⁾ Chen Guang-De¹⁾ Wu Ye-Long^{1)†} Ye Hong-Gang¹⁾

1) (Department of Applied Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (Teaching Center of Physics, Xi'an Jiaotong University City College, Xi'an 710018, China)

(Received 7 April 2014; revised manuscript received 28 April 2014)

Abstract

By using first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory, the maximally localized Wannier functions of N vacancy and Al vacancy with different charge states in wurtzite AlN are calculated. With the shape and center of the computed Wannier function, the electronic structure and the spontaneous polarization of vacancy are studied respectively. The results show that N—Al bond possesses a large ionicity. It is found that the electrons of the dangling bonds displace to the positions of vacancies in N vacancy structure, while in Al vacancy structure the electrons of dangling bonds keep away from vacancies and move to the other side of N atoms. Since the vacancy breaks the centrosymmetry of the $[\bar{1}010]$ and $[\bar{1}2\bar{1}0]$ orientations, the polarization will be induced in these two directions, and the polarization will increase as the charge increases. In the $[0001]$ orientation, the spontaneous polarization in N vacancy will reverse as charge increases because of the dramatic variation of the electronic structure. Contrary to N vacancy, the reversion does not occur although the spontaneous polarization of Al vacancy increases as charge increases.

Keywords: vacancy, maximally localized Wannier functions, spontaneous polarization, first-principles

PACS: 77.22.Ej, 71.15.Mb, 77.55.hd, 61.72.jd

DOI: 10.7498/aps.63.167701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176079) and the Natural Science Foundation of Education Bureau of Shannxi Province, China (Grant No. 2013JK0621).

† Corresponding author. E-mail: yelongwu@mail.xjtu.edu.cn