

应变 AlN 表面生长动力学

曹志峰¹, 林伟^{2*}, 庄芹芹³, 李书平², 康俊勇²

(1. 福建医科大学 数理与计算机教学部, 基础医学院, 福建 福州 350108;

2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 福建省半导体材料及应用重点实验室, 福建 厦门 361005;

3. 厦门理工学院光电与通信工程学院, 福建 厦门 361024)

摘要: AlN 半导体通常在异质衬底上外延, 生长过程中往往承受较大的晶格失配应力. 基于第一性原理, 研究了应变 AlN 表面生长基元, 如 Al 和 N 原子以及 Al-N_n 团簇的微观生长动力学. 与非应变 AlN 比较显示, N 原子形成焓有所提升, 难以形成稳定吸附; 而 Al 原子则由活跃转为稳定吸附. 通过比较不同团簇表明, Al-N₃ 团簇结合能远低于 Al-N、Al-N₂ 和 Al-N₄ 团簇, 最为稳定. 进一步计算不同生长氛围下形成焓差异的结果显示, 应变 Al-N₃ 团簇形成焓略有提升, 但总体仍呈现稳定吸附的特性. 基于各生长基元在不同生长氛围下应变 AlN 的动力学特性差异, 设计了分层生长步骤. 生长初期通过生长源的切换, 分别提供有利于 N 原子和 Al 原子扩散的氛围, 以形成均匀分布的晶核; 再通过同时供给 N 和 Al 源形成 Al-N₃ 团簇, 利用其跨度大、吸附稳定等特性, 促进表层晶核间的跨越生长, 以形成连续的二维外延层. 为在大失配异质衬底上外延致密、平整、优质的 AlN 薄膜提供了新的方案.

关键词: 高 Al 组分 AlGa_xN_{1-x}; 第一性原理; 表面生长

中图分类号: O 472

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2015)03-0378-06

近年来, AlGa_xN 半导体得益于热学、导电、光学、化学、机械的优异性能, 在生物医药领域, 特别是水和空气的净化、食物的消毒和生物化学方面表现出良好应用价值^[1-23], 引发了业界的广泛关注. 尽管 AlGa_xN 的开发前景值得称道, 然而随着研究工作向实际应用方向发展, 生长原子级平整界面的高 Al 组分 AlGa_xN 特别是 AlN 仍是严峻的挑战. 原子级表面外延生长受制于 Al 原子较低的表面迁移和三甲基铝 (TMAI) 和氨 (NH₃) 之间的气相预反应^[4]. 主流观点认为, AlN 生长温度高于 1 300 °C 时可有效提高晶体质量^[5], 然而如此高的温度对于生长设备则提出较为苛刻的要求. 近年来, 研究人员提出了金属有机物气相外延 (MOVPE) 高温生长的替代方案, 在相对低的温度下交替供给 III 族源 TMAI 和 V 族源 NH₃, 而不是同时供给气源以提高 Al 组分 AlGa_xN 结晶质量. 这种方法在避免剧烈气相预反应的同时, 也提升了 Al 原子在相对低生长温度下的迁移扩散. 即便如此, 所生长的

薄膜仍形成大量的分形状扩展晶界, 导致晶界合并后随机的扭曲分布并形成穿透位错, 不利于辐射复合和载流子传输. 近年的研究表明表面活性剂在氮化物半导体材料的外延生长过程中能够降低表面自由能、释放应力、促进二维模式生长, 有助于材料表面形貌、晶体质量、光学性质的改善. 实际上, 构建材料的生长基元对降低表面能也可起到积极的作用^[6-7]. 此前的实验和理论研究均认为, 生长参数的选择强烈地影响初始生长的单元, 如单原子和团簇基元, 及随后形成的晶岛形状. 通过有序地引入适当的生长基元, 由不同致密度同质层构成的外延层能改善薄膜表面的致密和平整度^[8-10]. 然而, 在蓝宝石异质衬底上外延的高质量外延 AlGa_xN 薄膜需要生长足够厚度方能取得, 这意味着与蓝宝石之间存在的晶格失配应力对生长过程仍然起着较大的作用^[11]. 因此, 开展应变 AlGa_xN, 尤其是 AlN 的外延生长动力学过程的研究对改善外延层表面平整度、晶粒取向, 降低穿透位错密度将具

收稿日期: 2014-09-06 录用日期: 2014-12-08

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2012CB619300); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2014AA032608); 国家自然科学基金 (11404271); 福建省教育厅科技项目 B 类 (JB13150)

* 通信作者: linwei@xmu.edu.cn

引文格式: 曹志峰, 林伟, 庄芹芹, 等. 应变 AlN 表面生长动力学[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2015, 54(3): 378-383.

Citation: Cao Zhifeng, Lin Wei, Zhuang Qinqin, et al. Growth mechanism of strained AlN surfaces[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2015, 54(3): 378-383. (in Chinese)



有重要的学术意义和应用价值。

直接从实验上观察原子级层面生长基元的微观迁移过程相当困难,而第一性原理模拟则可从微观上近乎真实地描述表面生长基元的迁移机制^[12-14],有助于揭示逐层外延的生长规律,弥补实验观测的局限。本工作将采用第一性原理总能量计算方法,评估吸附在应变 AlN 表面基本生长基元,如 Al 原子、N 原子、Al-N 分子和 Al-N₃ 团簇不同生长氛围下的形成焓变化,以了解各基本生长基元在应变 AlN 生长过程中的作用机制。通过对计算结果的分析,描述吸附物迁移行为的差异,设计分层生长的步骤,调节控制 Al 和 N 原子的迁移扩散,促使晶粒的二维生长;引入 Al-N₃ 团簇诱导表层晶核间的跨越生长,进而形成表面平整、致密的 AlN 薄膜。

1 模型构建和计算方法

AlN 与蓝宝石的晶格常数差异高达 34.6%。虽然在蓝宝石衬底上异质外延的 AlN 晶格相对于蓝宝石衬底绕 *c* 轴旋转 30°,显著降低失配度,但是 AlN 层将承受 13.3% 的压应变^[15-17]。为了模拟压应变下生长基元差异化的迁移行为,我们将超原胞晶格常数从平衡值 $a=0.313$ nm,调整至 0.277 nm,以实现 13.3% 的压应变。在此基础上,我们构建了洁净表面超原胞模型,如图 1 所示。其中 AlN(001)表面由 3×3×4 基本 AlN 元胞构成,表面上部填置 1.3 nm 的真空层,以避免周期性排列的干扰;超原胞共有 4 个分子层,表面原子可弛豫,底部分子层固定,其 N 原子的悬挂键采用 H 原子钝化,以模拟压应变条件。

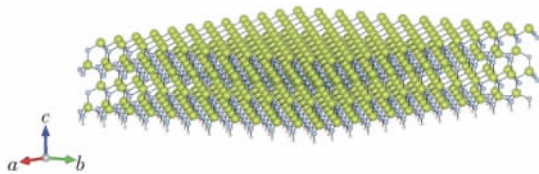


图 1 AlN 洁净表面超原胞模型示意图
Fig 1 Supercell of clean AlN surface

计算基于密度泛函框架的第一性原理方法,采用 VASP 程序包 (Vienna Ab-initio Simulation Package)^[18-19]。电子-离子相互作用采用投影缀加波赝势法 (PAW) 描述,选用基于广义梯度近似方法中的 GGA 函数作为电子交换关联能^[20],在计算中没有考虑自旋极化的影响,但是采用了偶极修正。在研究生长基元吸附之前,首先计算了体材料晶格常数,体系

的波函数用平面波函数展开,平面波切断能设为 520 eV。布里渊区中积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[21],其中 AlN 体材料和表面超原胞模型计算分别选取 8×8×8 和 4×4×1 的 *k* 点网格。计算过程中通过弛豫优化原子在原胞中的位置,并以原子所受的 Hellmann-Feynman 力小于 0.1 eV/nm 作为弛豫收敛标准。优化所得的 AlN 体材料平衡晶格常数值为 $a=0.313$ nm, $c=0.504$ nm,与多数文献报道的理论和实验数值相近^[22],证明了结构优化可靠性。

2 结果与讨论

表面的外延生长始于表面生长基元成核。为表征生长基元在 AlN(0001)表面不同化学剂量下吸附的强弱,以洁净 AlN 表面为参考,生长基元吸附形成焓采用如下公式

$$E_f = (E_{\text{tot}} - E_{\text{clean}}) - \Delta n_N \mu_{\text{AlN}} - (\Delta n_{\text{Al}} - \Delta n_N) \mu_{\text{Al}}, \quad (1)$$

式中 E_{tot} 和 E_{clean} 分别为吸附生长基元和洁净表面体系的总能量, Δn 为相对于洁净表面模型各种表面模型中 Al 和 N 原子数目的变化量, μ_{Al} 和 μ_{N} 分别代表 Al 原子和 N 原子的化学势, μ_{AlN} 为 AlN 的化学势,当 AlN 表面和体结构平衡时, $\mu_{\text{AlN}} = \mu_{\text{Al}} + \mu_{\text{N}}$ 。

为了了解 AlN 表面生长基元形成焓特点,我们引入 Al 相对化学势 $\Delta\mu_{\text{Al}} = \mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al bulk}}$,其中 $\mu_{\text{Al bulk}}$ 为 Al 体材料的化学势。基于生长基元在 AlN 表面的形成焓定义式(1),我们计算了 N 原子、Al 原子及 Al-N 分子 3 种最基本生长基元的形成焓。在 $\Delta\mu_{\text{Al}} = -\Delta H_f = -2.953$ eV(富 N 环境)到 $\Delta\mu_{\text{Al}} = 0$ (富 Al 环境)之间的计算结果如图 2 所示。相对于洁净表面,各生长基元在无应变和应变 AlN 表面的形成焓均随 Al 相对化学势 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的变化呈现线性依赖关系。在无应变 AlN 表面上,N 吸附原子的形成焓随着 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的增大而增大,并在 $\Delta\mu_{\text{Al}} \geq -2.1$ eV 后超出零点(洁净表面的形成焓),说明无应变 AlN 表面的富 N 环境更有利于 N 原子吸附。与此相反,无应变 AlN 表面 Al 吸附原子的形成焓则随着 $\Delta\mu_{\text{Al}}$ 的增大而减小,直至 $\Delta\mu_{\text{Al}} \geq -0.4$ eV 才低于洁净表面的形成焓。由此表明,Al 和 N 原子分别倾向于在富 Al 和富 N 环境下的无应变 AlN 表面上稳定吸附。而 Al-N 分子在无应变 AlN 表面的形成焓为一小于零的常数值,且比 Al 和 N 吸附原子的小,表现出稳定吸附的行为特征。

在应变 AlN 表面上,N 吸附原子形成焓在富 N 至富 Al 环境下相对于无应变的均有所提升,且均高

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

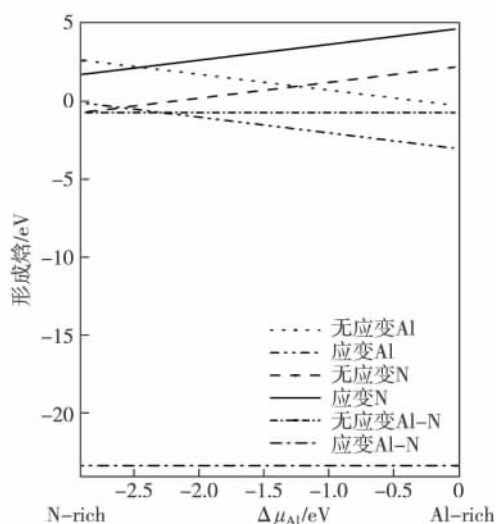


图2 不同生长条件下 Al-N_n 团簇吸附应变和无应变 AlN 相对表面形成焓

Fig. 2 Formation enthalpies of strained and unstrained AlN surfaces with an Al atom, N atom, and Al-N molecule adsorption as a function of the Al chemical potential

于洁净表面,呈现更为活跃的扩散能力,但在富 N 环境下形成焓能量仍相对较低. Al 原子形成焓则有所下降,低于洁净表面,表现出更为稳定吸附的特性. 对于 Al-N 分子的形成焓虽仍为一常数值,但相比于应变时,能量大幅低于其他生长基元,难于在表面扩散迁移.

在 MOVPE 异质外延过程中,通常采用高 V 族/III 族比的气源持续供给. TMAI 和 NH₃ 源容易预反应,形成团簇 Al-N_n 气相生长基元,参与外延生长. 典型的 Al-N_n 团簇有多种可能的构型,为此我们进一步从能量上估算 Al-N、Al-N₂、Al-N₃ 以及 Al-N₄ 团簇的

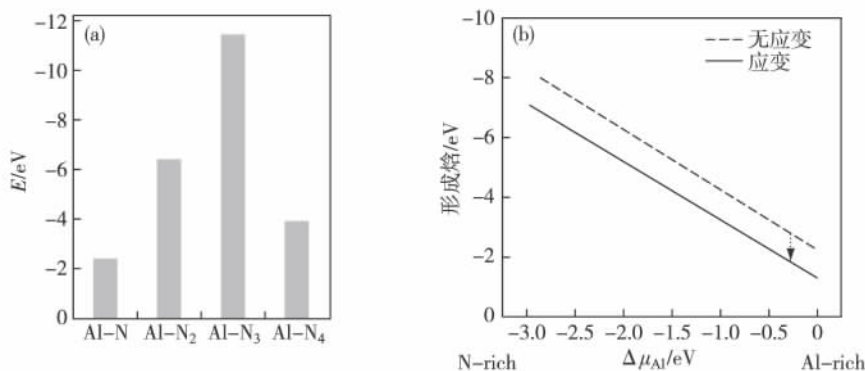


图3 Al-N_n 团簇结合能(a)和不同生长条件下 Al-N_n 团簇吸附应变和无应变 AlN 相对表面形成焓(b),点虚线箭头标明应变后的变化趋向

Fig. 3 Binding Energy of Al-N_n (1 ≤ n ≤ 4) clusters (a). Formation enthalpies of strained (solid line) and unstrained (dash line) AlN surfaces with Al-N₃ molecule adsorption as a function of the Al chemical potential (b)

结合能:

$$E_d = E_{Al-N_n} - \sum_i E_i, \quad (2)$$

其中 E_{Al-N_n} 和 E_i 分别为 Al-N_n 和单个 Al 或 N 原子的总能. 在所计算的团簇生长基元中, Al-N₃ 结合能最低,如图 3(a)所示,这意味着 Al 原子被 3 个 N 原子环绕的构型为最稳定的团簇,在 TMAI 和 NH₃ 源预反应过程中存在的几率最大,为最可几生长基元.

为了了解 Al-N₃ 团簇在应变 AlN 表面的生长动力学特性,我们依据式(1)计算了其形成焓,并比较其与无应变 AlN 表面的差异,如图 3(b)所示. 无论是在富 N 还是富 Al 环境, Al-N₃ 形成焓均比无应变 AlN 表面的显著增大. 尤其在富 Al 环境下,应变 AlN 表面上的 Al-N₃ 形成焓已增大到与 N 原子、Al 原子及 Al-N 分子生长基元在无应变 AlN 表面的形成焓相近. 甚至比应变 AlN 表面 Al 原子在富 Al 环境下的形成焓还高(见图 4). 这表明在富 Al 环境下 Al-N₃ 团簇尽管能稳定吸附应变 AlN 表面,但已比 Al 原子更容易扩散.

尽管 Al-N₃ 团簇在应变 AlN 表面的迁移特性已得到改善. 然而, Al-N₃ 团簇易于饱和表面原子的悬挂键,比起其他吸附体易具有更低的形成焓能量. 在大多数条件下,特别是 MOVPE 常处的富 N 条件, Al-N₃ 团簇仍然能稳定吸附于应变 AlN 表面. 即使考虑到 1 100 °C 的生长温度驱动和生长气流在表面的吹动, Al-N₃ 团簇在应变 AlN 表面的扩散仍然缓慢. 吸附原子易聚集成核,生长模式发展成快速的 3D 岛状生长. 晶岛之间难以自行调适,且衬底非均匀的面内应力也阻碍晶核间形成统一的有序晶向,难以紧密地接合,从而形成了粗糙的表面形貌. 可见,与其他生长基元类似,单凭一类生长基元都无力实现即能在表面稳定

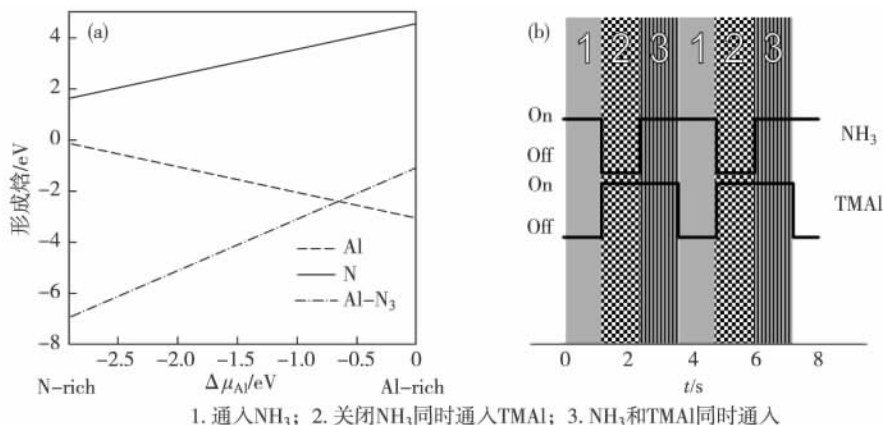


图 4 不同生长条件下 Al、N 以及 Al-N₃ 吸附应变相对表面形成焓(a)及分层生长步骤设计(b)
Fig. 4 Formation enthalpies of strained AlN surfaces with Al, N, and Al-N₃ molecule adsorption as a function of the Al chemical potential (a) and schematic of hierarchical growth steps (b)

吸附又能扩散形成 2D 生长, 外延出高结晶质量的薄膜. 但是若能分别合理控制生长的氛围和生长的基元种类, 突破传统生长局限完全有可能.

根据图 4(a) 的计算结果, N 原子形成焓较高, 若在应变 AlN 表面给予 N 氛围, 可以在表面均匀覆盖 N 原子, 并进而形成富 N 条件, 有利于 N 吸附原子形成焓的降低. 然而, 在富 N 条件下, Al 吸附原子的形成焓增大, 有利于其在表面的扩散, 形成 2D 生长模式. 因此, 在单独给予 Al 原子之前, 先给予 N 原子, 既能在应变 AlN 表面上稳定吸附 Al 原子, 又能扩散形成 2D 生长; 若从给予 N 原子到给予 Al 原子的速度足够快时, 应变 AlN 表面上预先覆盖的 N 原子与 Al 原子反应生长 AlN 分子层完全有可能. 依此, 我们设计应变 AlN 生长的气源供给序列的步骤为, 先通入 NH₃ (1), 而后关闭 NH₃ 同时通入 TMAI (2) 供给 Al 源, 如图 4(b) 所示.

对于实际生长过程, 后通入 TMAI 气难于控制化学剂量比的平衡. 已有实验表明, 富 Al 容易在 AlN 表面形成 Al 晶粒. 晶粒不均匀的面内应力将影响表面生长动力学. 特别是在晶界处, c 轴倾斜和绕 c 轴扭转的无序将导致晶粒接合的困难^[23]. 早前的实验和计算研究表明晶向倾斜往往引入平行于生长方向的螺位错和平行于生长表面的刃位错, 而扭曲则产生平行于生长方向的刃位错, 这说明晶界区域含有高密度的不稳定位错^[24]. 不仅如此, 纤锌矿结构沿不同晶面取向生长速率存在差异, 使得快速生长晶面渐消而缓慢生长的晶面不断扩张, 进而最终决定了晶岛的形状^[25]. 即使处于 2D 生长模式的晶岛也往往被缓慢生长的晶面分界, 尤其是倾斜的侧壁, 通常在实验观测中表现

为岛与岛之间的沟槽. 如果晶岛间不能促成合并, 沟槽的大小和深度将持续发展乃至形成穿透位错和 V 型缺陷^[26-29]. 晶岛自发接合形成光滑的表面形貌显得困难重重, 可行的方案是诱导生长基元悬跨过沟槽从而实现晶岛间的接合. 在本文所论述的众生长基元中, 具有 3 个 Al-N 键的 Al-N₃ 团簇由于其形成焓低, 即使是在受到衬底压应力作用下亦可稳定吸附, 因此最有可能与相邻表面原子稳定地成键, 有利于接合沟槽分界的晶岛.

然而, 在富 N 条件下, Al-N₃ 团簇的形成焓减小, 在表面的吸附更牢, 不利于扩散至势能较低的晶岛间凹陷沟槽处. 而在富 Al 条件下, Al-N₃ 团簇在应变 AlN 表面的形成焓却较高. 因此, 在同时给予 Al 和 N 原子之前, 先给予 Al 原子, 能显著改善 Al-N₃ 团簇在应变 AlN 表面的迁移特性, 并能稳定吸附于表面. 这样既有利于 Al-N₃ 团簇扩散至势能较低的晶岛间凹陷沟槽处, 又能借助团簇较大的空间跨度, 连接相邻的晶岛, 改善薄膜的平整度. 为此, 我们设计在后阶段再同时通入 NH₃ 和 TMAI. 若与预先给予 Al 原子的气流量一样, 就可以直接不关闭 TMAI 的同时通入 NH₃ (3). 由于形成 Al-N₃ 团簇时的较高 V/III 流量比, 在同时给予 Al 和 N 原子的过程也将有利于改善预先给予 Al 原子的化学剂量比. 即便如此, 为了充分平衡预先给予 Al 原子的 AlN 表面化学计量比, 在同时给予 Al 和 N 原子后, 有必要单独给予 N 原子. 为此, 我们将步骤 (3) 与步骤 (1) 续接并循环往复, 以达到生长所需要的厚度.

随着 AlN 厚度的增加, AlN 晶格单位体积所受到的压应力逐渐减小, 循环初始若仍先通入 NH₃ 气, 由于

无应变表面 N 原子和团簇,形成焓减小,相比应变时有可能难以获得足够的能量自由迁移,而 Al 原子相比应变表面时将具有更多的能量,易于迁移扩散至稳定的晶格位置,由此在达到一定厚度后生长步骤需作出相应调整,循环初始率先通入 TMAI(1),表面覆盖具有相对高形成焓的 Al 原子,随后关闭 TMAI 转而通入 NH_3 (2),此时由于在转入富 N 环境后,Al 原子迁移扩散更为活跃,在与 N 原子结合前有利于形成均匀分布,后阶段再通入同时给予 TMAI 和 NH_3 (3),在前期应变 AlN 生长已形成的平整表面上延续 2D 生长并形成结晶性能良好的 AlN 外延片. 依据分层生长步骤设计,采用 MOVPE 外延生长 AlN. 原子力显微镜观测表征表明,相较于传统生长的样品,引入分层生长的 AlN 样品表面粗糙度可达 0.32 nm,表面平整,反映晶岛间合并且外延生长呈现 2D 生长模式. 分层生长在 AlN 外延生长中有助于提高外延薄膜晶体质量,为探究 AlN 实际生长机制提供了线索,对于晶体外延生长过程的理解仍有待进一步深化.

3 结 论

由于异质蓝宝石衬底和 AlN 外延膜之间的较大的晶格失配,成为影响 AlN 薄膜外延生长的重要因素. 本文在第一性原理框架下对应变 AlN 表面基本生长基元,如 Al 原子、N 原子以及 Al-N_n 团簇的微观生长机制进行了系统研究. 区别于无应变 AlN 表面,N 原子具有更多的能量,易于迁移扩散,应变表面形成焓减小的 Al 原子则由活跃转为稳定吸附. 通过比较不同团簇表明, Al-N_3 团簇结合能远低于 Al-N 、 Al-N_2 和 Al-N_4 团簇,最为稳定. Al-N_3 团簇不同生长氛围下形成焓变化呈现与应变相似的趋势,形成焓能量略有提升,但总体仍呈现稳定吸附的特性. 利用应变 AlN 表面差异化的迁移扩散行为,本文设计了分层生长步骤,生长初期先通入 NH_3 (1),在表面均匀覆盖 N 原子,而后关闭 NH_3 通入 TMAI(2)供给金属源,利用预先形成的富 N 条件促使 Al 吸附原子的形成焓增大,在附着于不适宜的位置之前易弛豫至理想晶格位,有助于扩散形成 2D 生长,后阶段通入 TMAI 的同时引入 NH_3 (3),在高 V 族/III 族比的富 N 环境下,同时进入反应腔内的 TMAI 和 NH_3 预反应形成跨度大、吸附稳定的 Al-N_3 团簇,促进生长基元跨越晶岛表层之间的沟槽实现结晶化地合并,进而形成连续平整的 2D 生长外延层,为在大失配异质衬底上外延致密、平整、优质的 AlN 薄膜提供了新的途径.

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

参考文献:

- [1] Taniyasu Y, Kasu M, Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres [J]. *Nature*, 2006, 441: 325-328.
- [2] Khan A, Balakrishnan K, Katona T. Ultraviolet light-emitting diodes based on group three nitrides [J]. *Nat Photonics*, 2008, 2(2): 77-84.
- [3] Nikishin S, Borisov B, Pandikunta M, et al. High quality AlN for deep UV photodetectors [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 054101.
- [4] Hanlon A, Pattison P M, Kaeding J F, et al. 292 nm AlGaIn single-quantum well light emitting diodes grown on transparent AlN base [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 628-630.
- [5] Shatalov M, Sun W, Lunev A, et al. AlGaIn deep-ultraviolet light-emitting diodes with external quantum efficiency above 10% [J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 082101.
- [6] Timon V, Brand S, Clark S J, et al. Ab initio studies of strained wurtzite GaN surfaces [J]. *J Phys Condens Matter*, 2004, 16: 531-542.
- [7] Gan C, Srolovitz D. First-principles study of wurtzite InN (0001) and (000-1) surfaces [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 115319.
- [8] Chou Y C, Hillerich K, Tersoff J, et al. Atomic-scale variability and control of III-V nanowire growth kinetics [J]. *Science*, 2014, 343: 281-284.
- [9] Zhuang Q, Lin W, Yang W, et al. Defect suppression in AlN epilayer using hierarchical growth units [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 14158-14164.
- [10] Yang W, Li J, Lin W, et al. Control of two-dimensional growth of AlN and high Al-content AlGaIn-based MQWs for deep-UV LEDs [J]. *AIP Adv*, 2013, 3(5): 052103.
- [11] Banal R G, Funato M, Kawakami Y. Characteristics of high Al-content AlGaIn/AlN quantum wells fabricated by modified migration enhanced epitaxy [J]. *Phys Status Solidi*, 2010, 7: 2111-2114.
- [12] Huang Q, Li S, Cai D, et al. Kinetic behavior of nitrogen penetration into indium double layer improving the smoothness of InN film [J]. *J Appl Phys*, 2012, 111: 113528.
- [13] Jiang B, Zhang C, Jin C, et al. Kinetic-dynamic properties of different monomers and two-dimensional homoepitaxy growth on the Zn-Polar (0001) ZnO Surface [J]. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 2850-2855.
- [14] Markurt T, Lymperakis L, Neugebauer J, et al. Blocking growth by an electrically active subsurface layer: the effect of Si as an antisurfactant in the growth of GaN [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 036103.

- [15] Seo H C, Petrov I, Kim K. Structural properties of AlN grown on sapphire at plasma self-heating conditions using reactive magnetron sputter deposition[J]. *J Electron Mater*, 2010, 39:1146-1151.
- [16] Cai D, Kang J, Zhu Z. Layer structures under in-plane compressive strains in $Al_xGa_{1-x}N/AlN$ interfaces[J]. *Phys Rev B*, 2003, 68:073305.
- [17] Sun X, Li D, Chen Y, et al. In situ observation of two-step growth of AlN on sapphire using high-temperature metal-organic chemical vapour deposition[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15:6066.
- [18] Kresse G, Furthmu J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54:11169-11186.
- [19] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6:15-50.
- [20] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50:17953-17979.
- [21] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13:5188-5192.
- [22] Zoroddu A, Bernardini F, Ruggerone P, et al. First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN; comparison of local and gradient-corrected density-functional theory [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64:045208.
- [23] Lu L, Shen B, Xu F J, et al. Morphology of threading dislocations in high-resistivity GaN films observed by transmission electron microscopy [J]. *J Appl Phys*, 2007, 102:033510.
- [24] Davis R, Einfeldt S, Preble E, et al. Gallium nitride and related materials: challenges in materials processing[J]. *Acta Mater*, 2003, 51:5961-5979.
- [25] Fang Z, Kang J. Self-organization of 3D triangular GaN nanoislands and the shape variation to hexagonal[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111:7889-7892.
- [26] Sun Q, Wang J, Wang H, et al. High-temperature AlN interlayer for crack-free AlGaIn growth on GaN [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104:043516.
- [27] Liu W, Zhu J J, Jiang D S, et al. Influence of the AlN interlayer crystal quality on the strain evolution of GaN layer grown on Si (111) [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90:011914.
- [28] Moon Y T, Liu C, Xie J, et al. In situ pendeoepitaxy of GaN using heteroepitaxial AlGaIn/GaN cracks[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89:024103.
- [29] Harafuji K, Tsuchiya T, Kawamura K. Molecular dynamics simulation of dislocations in wurtzite-type GaN crystal[J]. *J Appl Phys*, 2004, 96(5):2513-2524.

Growth Mechanism of Strained AlN Surfaces

CAO Zhi-feng¹, LIN Wei^{2*}, ZHUANG Qin-qin³, LI Shu-ping², KANG Jun-yong²

(1. Department of Physics & Mathematics & Computer Science, School of Basic Medical Sciences, Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Semiconductor Materials and Applications, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. School of Optoelectronic & Communication Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: AlN, emerging as a promising semiconductor compound for ultraviolet optoelectronics is commonly heteroepitaxially grown on sapphire suffering from large lattice mismatch. In this work, we study the growth mechanism of the growth units including Al, N, Al-N and Al-N cluster on strained AlN surface based on first principle simulations. Compared with unstrained AlN, the formation entropy (FE) of N atoms is increased, which is hard to stably absorb on the surface, while active Al atoms turn to be stable on the surface. By evaluating the binding energy, the energy value of Al-N₃ cluster is found to be lower than that of Al-N, Al-N₂ and Al-N₄, indicative of the most likely cluster structure among clusters as the growth unit. The calculation of the FE of Al-N₃ shows that Al-N₃ cluster turns to be the most stable growth units although its FE is slightly increased under different growth conditions. On account of the growth mechanism, we design hierarchical growth steps. At the initial stage, the favorable atmosphere is provided for N and Al atoms, respectively, in order to form a uniform nucleation. The simultaneous supply of N and Al sources yields Al-N₃ cluster with large span and stable absorption, which facilitates the growth across the nucleuses so as to continuous 2D epilayer. Our present design gives a general theoretical background and a new guideline to stimulate experimental fabrication of AlGaIn films with compact structure, atomic smoothness, and high quality.

Key words: Al-rich AlGaIn; first principle simulation; surface growth

<http://jxmu.xmu.edu.cn>