

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200324039

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

InGaN 中相分离及其抑制的研究

Phase Separation and Suppression In Wurtzite InGaN

郑江海

指导教师姓名: 康俊勇教授

专业名称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2006 年 8 月

论文答辩时间: 2006 年 9 月

学位授予日期: 2006 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

InGaN 半导体的带隙基本上覆盖了整个可见光波段,还包含了部分红外波段,在光电器件和光存储器件方面都有着广泛的应用。目前,影响其未来发展的几个难题,包括晶体质量、发光机制和相分离现象,深受大家的关注并需要迫切解决。本论文通过计算模拟和实验研究,并结合前人的研究,全面深入地考察了 InGaN 中相分离的有关问题,分析其性质、阐明其物理机制,进而讨论其抑制方法及其对 InGaN 发光的影响等。

首先从热力学基础出发,着重分析了相分离与自由能变化量的关系,得出自由能变化量是否大于 0,由混合焓和熵共同确定;当 $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$ 时,亚稳态分解自发产生,从而导致了相分离的发生,反之, $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$ 时则为成核和生长过程,要求大的组分涨落。接着,简述了 InGaN 半导体相分离的形式主要有三种,即团聚、有序和分离成两个或多个不同组分 InGaN 相,实验上主要以 X 射线衍射、透射电镜、选区电子衍射、阴极荧光、拉曼谱等技术检测相分离是否发生以及存在的形式。只要 InN 成分较高和外延层较厚,相分离就会产生于 InGaN 外延层,其抑制方法是受到衬底应力作用的外延层必须薄于临界厚度,在此基础上重点讨论影响临界厚度的主要参数;相反地,一定组分 InGaN 层薄于临界厚度时,诱发相分离的产生以形成富 InN 量子点且不产生晶格缺陷的方法主要有在粗糙 GaN 表面上生长 InGaN 等。在综合前人研究的基础上详细论述了相分离对 InGaN 外延层光学性质的影响,不仅表现在它导致了单色发光效率的下降和不利于器件的性能控制,也表现在因它将形成富 In 量子点而提高了 LED 的发光强度,但同时导致了出射光的红移。这可能就是为什么高缺陷的 InGaN 材料在室温下能够高效率发光的原因。在模拟计算方面,通过第一性原理和正规溶液模型计算了 InGaN 的自由能和混溶隙,结果发现,当晶格均匀分布且无受应力时,绝对零度下的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 趋于分离成 GaN 和 InN 两相,临界温度超过 1825K;若引入 GaN/InGaN 或 InN/InGaN 界面失配应力时,自由能变化量变成负的,系统将分离成其它相,混溶区的范围向富 InN 方向移动,系统的临界温度下降。晶格微结构计算表明,在没有应力的作用下,系统确实趋向于形成 InN 团簇,而在 GaN/InGaN 失配应力作用下 In 原子分布从团簇到两相分离的变化,另一方面,

在 InN/InGaN 失配应力作用下，形成非常均匀的 In 原子有序分布，完全抑制了相分离。最后，提出结构生长的设计方案，并通过 MOCVD 生长的 InN/GaN 量子阱结构 LED 外延晶片，考察 InN/GaN 失配应力作用下，InN 与 GaN 混溶的程度。XRD 和 PL 的测量结果表明，InN/GaN 失配应力对 InGaN 相分离的有明显的抑制作用，并使 InGaN 的 InN 组分高达 0.2。因此，通过前人和本文的研究均表明：相分离的起因是 In-N 和 Ga-N 键长的 11% 差别及 InN 在 InGaN 中的低溶解度，不受外应力作用时系统在能量上趋向于形成 InN 团簇，但应力能抑制相分离，使得混溶隙在富 InN 区，降低 T_c 。通过对相分离的分析认为，人们可以控制相分离以提高晶体质量，也可诱发其产生而形成富 InN 量子点来提高 LED 的发光效率，使得 InGaN 半导体能够进一步应用于实际生活。

关键词：相分离；InGaN；亚稳态分解

Abstract

InGaN has been widely used in the fabrication of optoelectronic devices due to its wide bandgap ranges (0.7 – 3.4 eV). The stringent requirement for the growth of high-quality InGaN films, which has become a major obstacle for the further developments of high-performance devices, and studies on mechanisms of light emission and phase separation (PS) have attracted intense interests. The thesis has focused on the PS-related problems of InGaN, i.e., properties of InGaN, PS mechanisms, effects of PS on light emission properties, and suppression of PS.

The polarity of the Mixing Free Energies (MFEs) is determined by the mixing enthalpy and entropy. For $\partial^2 G/\partial x^2 < 0$, the spinodal decomposition (SD) will automatically occur, which results in PS; Inversely for $\partial^2 G/\partial x^2 > 0$, nucleation and growth will occur when there is a large composition fluctuation. The PS can occur in several ways including clustering, ordering and several phases with different InN mole fraction. Experimental techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Selected Area Diffraction (SAD), Cathodoluminescence, and Raman have been applied to determine whether PS has occurred and the way in existence. Generally, high InN mole fraction and thick InGaN film will result in PS, which can be suppressed when the thickness of InGaN film under the substrate's strain is smaller than the critical layer thickness (CLT). On the other hand, values for CLT of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ within GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ can be experimentally determined using electrical data (mobility and conductivity) and optical emission energy of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films, and can be estimated as a function of x using both the PB model and Fischer model, which both were as a function of the lattice mismatch and the film structural properties. Self-assembled In-rich quantum dots (QDs) by enhanced PS in the InGaN layer less than CLT, can be grown on a GaN layer with a rough surface. If PS happens, though it reduces the efficiency of unique photoluminescence (PL) and has bad influence on the physical properties and controls of the epi-films, the phase-separated QDs are responsible for the enhanced

luminescence and cause a red shift in PL peak of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ thin films. It can be used to resolve the puzzle, in which a highly defective material can have a strong light emission at room temperature. The MFEs and miscibility gaps in wurtzite $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ are calculated by the first principle and regular solution model to investigate PS. The calculated MFEs are positive with a maximum at composition $x = 0.4375$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ trends to separate into GaN and InN phases at 0 K when the lattice is in equilibrium and uniformity, and the critical temperature (T_c) exceeds 1825K. If strain is introduced by replacing the GaN or InN lattice constant with the equilibrium lattice constants, the MFEs turn into negative and have three retuse minima at compositions of 0.3125, 0.5000 and 0.6875 at 0 K, the miscibility gap is toward to high InN and T_c reduces. Detailed comparisons among the clustered, phase-separated and uniform models show that InN cluster is favorable in energy if the lattice is further fully relaxed, a high and a low InN mole fraction phases coexist under the compressive strain, and order distribution is formed under the tensile strain when composition $x = 0.4062$. At last, InN/GaN multiquantum-well light-emitting diodes (LEDs) were grown by MOCVD to observe how InN and GaN mix. XRD and PL indicate that, PS can be suppressed in evidence under the mismatch between InN/GaN and the InN mole fraction can be more than 20% in InGaN epi-film. Therefore, through this thesis and other studies, we can conclude that, PS is attribute to the 11% difference between In-N and Ga-N bond and the low InN solubility in InGaN; on the other hand, the strain can suppress PS. In summary, PS can be either suppressed to improve the crystalline quality, or enhanced to form In-rich QDs for brighter luminescence.

Key words: Phase separation; InGaN; Spinodal decomposition

目 录

第一章 引 言.....	1
第二章 相分离热力学.....	6
2.1 相分离热力学条件.....	6
2.2 相分离判据和混溶隙.....	10
2.3 相分离过程.....	11
第三章 InGaN 中相分离的特征.....	18
3.1 InGaN中相分离的形式.....	18
3.2 InGaN 中相分离的检测.....	20
3.3 InGaN外延层中相分离的产生条件.....	25
3.4 GaN/InGaN 下 InGaN 外延层的临界厚度.....	26
3.5 InGaN中相分离的诱发.....	31
3.6 相分离对InGaN发光的影响.....	33
第四章 InGaN 中相分离的计算模拟.....	41
4.1 第一性原理理论基础.....	41
4.2 GaN和InN的基本电子结构性质.....	43
4.3 InGaN自由能和混溶隙的计算.....	46
4.4 相分离晶格结构.....	52
第五章 压应力对相分离抑制的实验考察.....	57
5.1 高质量InGaN材料生长的困难.....	57
5.2 生长设计.....	57
5.3 测试.....	61
总结与展望	64
致谢.....	66
附件: 硕士期间发表和完成的文章.....	67

Contents

1. Outline.....	1
2. Thermodynamics of phase separation.....	6
2.1 Thermodynamic underpinning of phase separation	6
2.2 Criterion of phase separation.....	10
2.3 Process of phase separation.....	11
3. Character of phase separation in InGaN.....	18
3.1 Formation of phase separation in InGaN	18
3.2 Observations of phase separation in InGaN.....	20
3.3 The condition for occurrence of phase separation.....	25
3.4 CLT for InGaN under GaN/InGaN.....	26
3.5 Enhancement of phase separation in InGaN.....	31
3.6 Effect of optical property about phase separation.....	33
4. Simulation of phase separation in InGaN.....	41
4.1 Basic theory of <i>ab initio</i> calculation.....	41
4.2 Basic electronic property of GaN and InN	43
4.3 Calculation of mixing free energies and miscibility gap of InGaN.....	46
4.4 Microstructures	52
5. Experiment for suppression of phase separation.....	57
5.1 Difficulty of growth for high quality InGaN.....	57
5.2 Growth design	57
5.3 Character and analysis.....	61
Summary and prospect.....	64
Acknowledgement.....	66
Publication and to be published list	67

第一章 引言

III 族氮化物半导体的研究与应用是目前全球半导体研究的前沿和热点，是研制微电子器件、光电子器件的新型材料，并与 SiC、金刚石等半导体一起，被誉为继第一代 Ge、Si 半导体、第二代 GaAs、InP 化合物半导体之后的第三代半导体。第三代半导体的兴起，以 GaN 材料 p 型掺杂的突破为起点，以高亮蓝光发光二极管（LED）和蓝光激光器（LD）的研制成功为标志。

半导体的性能一般从禁带宽度、电子迁移速率、饱和速率、击穿电压和热导率五个方面来确定其发光波长、低电压高频工作性能、高电压的高频工作性能。表 1.1 列出三代半导体中主要商用材料的物理性质。相比于第一代 Si 和第二代 GaAs、InP，III 族氮化物的带隙可在 0.7 到 6.2eV 范围内变化，适合于用作整个可见光区及部分的红外和紫外光的光电子器件，尤其在发光二极管和激光管等器件。其中，混晶 InGaN 藉由改变 InN 和 GaN 成份的比例，带隙可以从 0.70eV^[1]连续变到 3.42eV^[2]，基本上覆盖了整个可见光波段，还包含了部分红外波段，且均具有直接带隙，因此它在光电子器件和光存储器件方面都有着很大的利用价值；其击穿电压和电子饱和速率较高，在微波、电力工业中新型电子开关等高频大功率电子器件领域也有着应用前景；此外，其高热导率、强原子键、高化学稳定性等属性在高温大功率器件方面也有广阔的应用前景^[3]。InGaN 具有的优良性质促使其在我们的日常生活随处可见，例如：全彩显示器、高亮度白光光源、高密度 DVD、激光、验钞笔...等，表 1.2 给出了其同第一代和第二代半导体的应用领域和产业发展情况的比较。因此 InGaN 材料的生长及其性质的研究倍受关注。

表 1.1 主要商用半导体材料的物理性质

物理性质	Si	GaAs	InP	AlN	GaN	InN
禁带宽度 (eV) *	1.1	1.4	1.3	6.2	3.4	0.7
饱和速率 (* 10 ⁷ cm / s) **	1.0	2.1	2.3	-	2.7	-
热导率 (W / (cm·K)) **	1.3	0.6	0.7	2.9	2.0	0.5
击穿电压 (MV / cm) **	0.3	0.4	0.5	1.2-1.4	5.0	1.2
电子迁移速率 (cm ² / (V·s)) **	1350	8500	5400	300	900	-

* 禁带宽度越大发射光波长越短（蓝光发射）；禁带宽度越小发射光波长越长。

** 数值越大表示半导体性能越优异

表 1.2 半导体材料技术应用和产业发展情况的比较

性质	Si	GaAs	InP	InGaN
光学应用	无	红外	红外	全波段
高频性能	差	好	好	好
高温性能	中	差	差	好
发展阶段	成熟	发展中	发展中	初期
主要应用领域	电子信息、 自动控制	移动通信	光纤网络	无线通信、 光学存储
主要应用器件	IC 为代表的 半导体器件	功放半导 体器件	激光器件、 调制器	激光器件、 功率管
相对制造成本	低	高	高	高

近年来, III 族氮化物半导体取得了突破性的进展, 成功地制备出了超高亮度蓝光、绿光 LED 和短波长激光器 (蓝紫光激光器) [4,5], 并开始商业化。这些成功的关键, 在于采用了两步生长法和 InGaN 及其量子阱作为有源区, 因为在有效 GaN 层结合少量的 In 可以大大提高发光效率。因而如何生长出高质量的 InGaN 晶体是当前被普遍关注的课题, 但 InGaN 材料的许多性质还有待深入研究, 如严重影响 InGaN 晶体质量的相分离现象 (phase separation) 及含高缺陷却能发光的原因等。

要使生长出来的 InGaN 的带隙能够可控和连续变化, 并覆盖整个可见光范围, 就必须能够有效地调节生长材料中的 In 含量, 同时又必须尽量提高材料的晶体质量以确保其良好的光学性质。在较高的温度下 (例如 800°C) 生长出来的 InGaN 材料的晶体的质量较高, 但由于 InN 的高饱和蒸汽压, 使得生长出来的 InGaN 中的 InN 含量通常比较低 (<20%); 而在较低的温度下 (例如 500°C), 虽然晶体 In 含量很高, 但晶体质量却大大降低, 其光致发光性质大受影响, 不能满足实用化的需要, 其中一个表现就是相分离现象。在不同的生长设备例如金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) [6] 和分子束外延 (MBE) [7] 等生长的 InGaN 中都观察到了明显的相分离现象。由于 InGaN 材料体系中存在混溶隙 (miscibility gap) 而引起的相分离, 致使得到的 InGaN 材料是两种或者多种不同 In 含量的 InGaN 的混合物, 使得 InGaN 的带隙连续可控和生长更加困难。但

最近又有研究表明发光二极管中相分离形成了富 InN 区量子点,局域化载流子的量子限制导致了辐射复合效率的增加,使得发光二极管发光效率的很高^[8,9],并且这可能就是 InGaN 缺陷密度很高却能发光的原因所在。

InGaN 混溶隙的计算中, Stringfellow^[10] 通过利用改进的 VFF (valence - force - field) 模型对晶格扭曲进行分析和计算得到: InGaN 发生相分离的临界温度大约是 1200°C; 在 800°C 时生长出来的稳定的 InGaN 中 In 的含量大约是 6%。另外的一些计算^[11] 给出的临界温度则有所变化。尽管如此, 在 700~800°C 的生长温度下, 有些实验^[7,12] 重复地得到了含 In 量高达 30% 至 56% 的样品而没有表现出相分离的迹象。这表明实验与理论存在较大差异, 也表明了相分离的机制和影响相分离的因素并不十分清楚。一种可能是非平衡生长得到的 InGaN 容易形成较稳定的亚稳态; 二是还有一些其他的机制比如应力起作用从而改变了 InGaN 的混溶隙的边界。在其它 III-V 族和 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 半导体中已证实晶格中的应力及相应的应力形变势能对混溶隙的变化起了重要的作用^[13~15]。

InGaN 的电子迁移率相对较低, 存在明显的相分离, 因此抑制了材料和器件的发展。而上可知, 目前对 InGaN 中相分离的机制和对 InGaN 性质的影响还不十分清楚, 因此本文主要的目的是对 InGaN 中的相分离现象进行系统的研究, 包括其起源机制、抑制方法及其对 InGaN 发光的影响等。本论文由五章组成, 基本结构如下: 在第二章中, 作为理论分析的基础, 详细分析相分离的热力学和混溶隙的判据, 说明相分离的过程, 并与生长过程做了详细的比较。第三章则详述了 InGaN 半导体相分离的形式及其技术检测方法, 阐述了 InGaN 外延层相分离的产生条件, 讨论其控制方法, 并说明它对 InGaN 发光性质的影响。第四章则将着重地、具体地由第二章分析、讨论的第一性原理和正规溶液模型, 计算了 InGaN 的自由能和混溶隙, 并以此为基础进行微结构的分析, 从而分析出相分离的机制及其抑制原理。最后, 第五章提出结构生长的设计方案, 并通过 MOCVD 生长的 InN/GaN 量子阱结构 LED 外延晶片, 考察 InN/GaN 失配应力作用下, InN 与 GaN 混溶的程度。

参考文献

- [1] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul. Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap. [J] Phys. Stat. Sol. (b), 2002, 229: R1-R3.
- [2] Strite S, Morkoc H. GaN, AlN, and InN: A review. [J] J. Vac. Sci. Technol. B, 1992, 10: 1237-1266.
- [3] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, and R. Van Overstraeten. III-nitrides: Growth, characterization, and properties. J. Appl. Phys. [J], 2000, 87(3): 965-1006.
- [4] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, Naruhito Iwasa, Shin-ichi Nagahama. High - Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures. [J] Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34: L797-L799.
- [5] Nakamura S, Senoh M, Naghama S, et al. InGaN based multi-quantum-well-structure laser diodes. [J] Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35: L74-L76
- [6] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair. Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. [J] Appl. Phys. Lett., 1998, 72(1): 40-42.
- [7] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano. Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition. [J] Appl. Phys. Lett., 1997, 70(9): 1089-1091.
- [8] H. J. Chang, C. H. Chen, Y. F. Chen, T. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen and Z. H. Lan. Direct evidence of nanocluster-induced luminescence in InGaN epilayers. [J] Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 021911.
- [9] C.A. Tran, R.F. Karlicek Jr., M. Schurman, A. Osinsky, V. Merai, Y. Li, I. Eliashevich, M.G. Brown, J. Nering, I. Ferguson, and R. Stall. Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells and its relation to brightness of blue and green LEDs. [J] J. Cryst. Growth, 1998, 195: 397-400.
- [10] I-hsiu Ho and G. B. Stringfellow. Solid phase immiscibility in GaInN. [J] Appl. Phys. Lett., 1996, 69(18): 2701-2703.
- [11] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A. Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller and F. Bechstedt. Phase separation suppression in InGaN epitaxial layers due to biaxial strain. [J] Appl. Phys. Lett., 2002, 80(5): 769-771.
- [12] Y Sato and S Sato. Hydride Vapor Phase Epitaxy of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ Thin Films. [J] Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36: 4295-4296.
- [13] R. People and J. C. Bean. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heterostructures. [J] Appl. Phys. Lett., 1985, 47(3): 322-324.
- [14] C. Lin, A.Z. Li. The effect of strain on the miscibility gap in Ga-In-Sb ternary alloy. [J] J. Cryst. Growth, 1999, 203: 511-515.
- [15] S. Mahajan. Two-dimensional phase separation and surface-reconstruction driven atomic ordering in mixed III-V layers.

[J] Materials Science and Engineering, 1995, B30:187-196.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第二章 相分离热力学

本章主要从理论上说明相分离的起源和形成过程。详细论述自由能变化量与相分离的关系；简单叙述相分离的判据；说明相分离的过程，并与生长机制比较。

2.1 相分离热力学条件

不同的物质具有不同的特性，当两种物质互相混合时，会出现易混合和不易混合两种情况。其中易混合的情况为这两种物质形成一个单一的、均匀分布的混合物，比如酒精和水，在室温时它们可以以任意比例混合。相反地，不易混合的情况指的是当置放于同一器皿中，这两种物质仍然互相分开，或者是可混合率很低，分布不均匀，比如油和水，在室温时它们互不相溶。

同样地，一种均匀分布的混合物能够自发地或是在某种条件下（比如降低温度）分离成两种不同的物质，这经常发生在液体中尤其溶液中。相似的过程也发生在III族氮化物特别是InGaN中，InGaN在某个组分范围内In的分布很均匀，而在另外的组分范围内In的分布是不均匀的，有些区域是富In区，有些则是贫In区，甚至形成团簇现象，即产生了InN相。相分离正是描述三元合金（混晶，混合液）从一种均匀分布的混合态到一个空间上分离的两相结构的变化。这种变化一般发生于当温度迅速下降至低于临界温度或是组分发生变化时，这时混合物变得不均匀，并形成类似于条纹形状的结构，或者改变了不同相间的组分。

首先，我们从热力学方面来解释相分离的原因。

设有一均匀分布的InGaN相，如图2.1的情况A所示，其自由能为 G_{InGaN} 。假设它分离成两个InGaN组分不同的相，记为相1和相2，它们的自由能分别为 G_1 和 G_2 ，克分子比分别为 x_1 和 x_2 ，如图2.1的情况B所示。对于这两个分离的独立相，它们总的自由能为：

$$G_B = x_1 G_1 + x_2 G_2 \quad (2.1)$$

当这个均匀分布的InGaN相分离成两个InGaN组分不同相，或是这两个InGaN组分不同的相混合成一个均匀分布的InGaN相时，总自由能会产生变化，称为自由能变化量，其大小为：

$$\Delta G_m = G_{\text{InGaN}} - G_B = G_{\text{InGaN}} - (x_1 G_1 + x_2 G_2) \quad (2.2)$$

如果分离的两个相分别是InN和GaN相，则(2.2)改写为：

$$\Delta G_m = G_{\text{InGaN}} - [(1-x) G_{\text{GaN}} + x G_{\text{InN}}] , \quad (2.3)$$

其中 G_{GaN} ， G_{InN} 分别是GaN，InN的自由能， x 表示InN克分子比。从(2.3)式出发，由第一性原理分别计算出InGaN、GaN和InN的自由能，从而可以方便地得到自由能变化量。

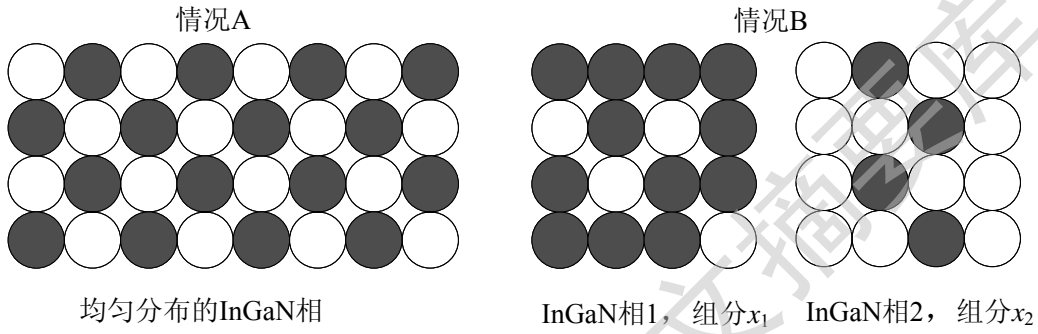


图2.1 均匀分布的InGaN相和分离成的两个InGaN组分不同的相。

由正规溶液(溶液的非理想性完全由混合热效应引起的非理想溶液称为正规溶液)模型可知，自由能变化量与焓的变化量(ΔH_m ，称为混合焓)、熵的变化量(ΔS_m ，称为混合熵)有关，其关系式为^[1]：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m . \quad (2.4)$$

混合焓的表达式为：

$$\Delta H_m \approx \alpha x_1 x_2 , \quad (2.5)$$

α 称为相互作用系数，与键能的关系为：

$$\alpha = -Z N_A [E_{\text{InGaN}} - (E_1 + E_2) / 2] , \quad (2.6)$$

其中 Z 表示成键数， N_A 表示阿伏加德罗常数， E 表示平均键能。因此混合焓的具体表达式变为：

$$\Delta H_m \approx -Z N_A [E_{\text{InGaN}} - (E_1 + E_2) / 2] x_1 x_2 . \quad (2.7)$$

混合熵的表达式为：

$$\Delta S_m = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] . \quad (2.8)$$

由(2.4)、(2.5)、(2.7)和(2.8)式可得自由能变化量表达式为：

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \alpha x_1 x_2 + T R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \\ &= -Z N_A [E_{\text{InGaN}} - (E_1 + E_2) / 2] x_1 x_2 + T R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库