

InGaN 混溶隙的计算*

童玉珍 陈英勇 张国义

(北京大学物理系及人工微结构介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 采用正规溶液模型和价带力(Valence-Force-Field)模型, 引入晶格失配应力对系统(InGaN/GaN)自由能的影响, 考虑相互作用系数和弹性常数对组分的依赖, 计算了 InGaN/GaN 体系的混溶隙。结果表明, 应力的存在使得 InGaN 的混溶隙向富 InN 方向移动并产生不对称, 体系发生相分离的最高临界温度也降低到 1000K 左右。同时, 深入计算了有效弹性常数对混溶隙的影响。并进一步把该计算推广到 $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ 体系。

关键词: 混溶隙; InGaN; 应力

EEACC: 6475; 6470K; 4630

中图分类号: TN 304.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)07-0646-06

Miscibility Calculation of InGaN Alloy^{*}

TONG Yu-zhen, CHEN Ying-yong and ZHANG Guo-yi

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Received 21 May 1999, revised manuscript received 17 August 1999

Abstract: The miscibility of InGaN/GaN system is calculated by using the modified Valence-Force-Field model and the regular solution model, as well as introducing the mismatch strain item, and considering the dependence of interaction factor and stiffness coefficient on the indium content. The results demonstrates that the miscibility of InGaN becomes asymmetry and shifts to the higher InN content area. The critic temperature also decreased to about 1000K. At the same time, the effect of the stiffness coefficient on the miscibility is took into consideration. Furthermore, the calculation model is expanded to the $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N$ system.

Key words: miscibility; InGaN; strain

* 国家“863”高技术发展计划 307 主题和国家自然科学基金资助项目(69789601) (Project Supported by National High Technology (863) Research and Development Program of China and by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69789601).

童玉珍 北京大学物理系副教授。现从事氮化物材料及相关器件的研究。E-mail: yztong@ibm320h.phy.pku.edu.cn
张国义 北京大学物理系教授, 博士生导师。现从事氮化物材料及相关器件的研究。

1999-05-21 收到, 1999-08-17 定稿

EEACC: 6475; 6470K; 4630

Article ID: 0253-4177(2000)07-0646-06

1 引言

近年来, III族氮化物半导体取得了突破性的进展, 成功地制备出了高亮度蓝光 LED 和绿光 LED, 蓝紫光激光器也开始商业化^[1-3]. 这些成功的关键, 在于采用了 InGaN 及其量子阱作为有源区. 因而 InGaN 材料的生长及其性质的研究倍受关注. InGaN 的带隙随着其组分的改变可以从 1.95eV 连续变到 3.39eV^[4], 基本上覆盖了整个可见光波段. 这使得它在制备发光器件(Blue-LEDs, LDs, etc) 和光存储器件方面都有着很大的利用价值. 因此如何生长出高质量的 InGaN 晶体是当前被普遍关注的课题.

要使生长出来的 InGaN 的带隙真正地可以连续变化以能够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(通常是约 800°C) 生长出来的 InGaN 材料的晶体的质量很高, 但由于 InN 中的高饱和蒸汽压, 生长出来的 InGaN 中的 InN 含量通常很低; 在较低的温度下生长, 确实可以得到高 In 含量的晶体, 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. Matsuoka^[5] 等曾利用金属有机物气相外延(Organometallic Vaporphase Epitaxy, OMVPE) 的技术在 500°C 的生长温度下生长出了高 In 含量的 InGaN 材料. 由于混溶隙的存在引起的相分离, 致使在低温下得到的 InGaN 材料是两种或者多种不同 In 含量的 InGaN 的混合物. 在采用多种不同实验技术——分子束外延(MBE)^[6]、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[7]、氢化物蒸汽气相外延(HVPE)^[8]——的实验中都观察到了明显的相分离(Phase Separation) 现象发生. 与此相应的是以前许多对三元氮化物的混溶隙(Miscibility Gap) 的计算^[9, 10]. 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(T_c) 大约是 1200°C. 在通常的生长温度(800°C 或更低) 下, 生长出来的稳定的 InGaN 中 In 的含量不会超过 10%. 另外的一些计算^[9] 给出的临界温度则要高得多.

尽管如此, 在很多实验中^[7, 8, 11], 在 780—800°C 的生长温度下, 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. 一种可能是 InGaN 容易形成较稳定的亚稳态; 二是还有一些其他的机制起作用从而改变了 InGaN 的混溶隙的边界. 晶格中的应力及相应的应力形变势能被认为是可能起作用的一个重要因素. 在其它 III-V 族和 II-VI 族半导体中已被证实. 现有的实验结果亦表明, 应力可能是导致 InGaN 混溶隙缩小和不对称的主要因素. 在本文中, 将采用改进的 VFF 模型, 主要考虑了应力的修正, 同时采用线性关系来加入组分对相互作用系数和弹性常数的影响, 并假设外延层晶体的 c 轴垂直的情况下, 来计算 InGaN 的混溶隙.

2 计算过程

2.1 基本模型与修正

VFF 模型应用在 III-V 族化合物半导体上取得的很多结果与实验符合得很好^[12]. 本文也将采用这个模型来确定相互作用系数. 对于三元化合物 $A_xB_{1-x}C$, 其晶格通常被认为是由五种四面体组成的^[13], 这些四面体的中心有一个 C 原子, 各个顶点上则为 A 或者 B 原子占据; A 和 B 原子被固定在由虚晶近似(Virtual-Crystal Approximation) 所决定的位置上, 但是 C 原子可以在各个四面体中弛豫以使总的微观应力能最小. 每一个四面体中的微观应力能可以表示为^[14]:

$$E_m = \frac{3}{8} \sum_{i=1}^4 \alpha \frac{(d_i^2 - d_{i0}^2)^2}{d_{i0}^2} + \frac{6}{8} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \frac{\beta_i + \beta_j}{2} \frac{(d_id_j + d_{i0}d_{j0}/3)^2}{d_{i0}d_{j0}} \quad (1)$$

其中 d_i 是四面体中心原子 C 与顶点上原子(A 或 B) 的距离; d_{i0} 是 AC 或者 BC 在平衡时的键长; α, β 分别是原子间的键被拉伸和弯曲时的力常数. 体系的混合焓就是对整个晶体中所有的四面体内的微观应力

能的加权求和,用 P_m 表示这五种四面体的分布几率,

$$H_M = \sum E_m P_m \quad (2)$$

下标 m 取遍所有五种四面体.要注意到这里的 H_m 、 F_m 、 P_m 都是组分浓度 x 的隐函数,而且 E_m 和 P_m 是相互关联的,因此必须同时求解^[13].为了简化计算,假设 A, B 是随机分布的,这样可以使 E_m 和 P_m 无关.Stringfellow^[10]把 VFF 模型应用于 InGaN 系统,允许从最近邻到第六近邻的原子都参与驰豫,并同时考虑晶格拉伸和晶格扭曲的应力能.当 $x \rightarrow 0$ 时,计算得到 In_xGa_{1-x}N 的作用系数为 26.4J/mole;当 $x \rightarrow 1$ 时则为 23.5J/mole.取一个平均值的话是 25.0J/mole,这比 DLP 模型计算的结果 40.1J/mole 要小了将近 38%.在计算中可以看到,只考虑最近邻原子参加驰豫,那么这个平均值和 DLP 的结果差不多^[10].在两种极端情况(分别是 $x \rightarrow 0$ 和 $x \rightarrow 1$)下得到的相互作用系数是会不同的.这就是说:相互作用系数 Ω 是与浓度 x 有关的.从以上分析可知,为了计算在整个浓度范围内(x 变化从 0 到 1)混溶隙存在的临界温度 T_c ,考虑相互作用系数 Ω 对浓度 x 的依赖关系是必要的,这里采用简单的线性近似,即

$$\Omega = \Omega|_{x=0} x + \Omega|_{x=1} (1 - x) \quad (3)$$

2.2 应力引起的附加能量

由弹性力学可知,应力是应变元的函数,即:

$$P_{ij} = \sum_{k=1}^6 c_{ik} e_{kj} \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (4)$$

其中 c_{ij} 就是倔强系数(stiffness); e_{ij} 为应变元; P_{ij} 为应力.

对 WZ 结构,取 z 轴沿六角晶体的 c 轴方向时,形变与应变之间有如下关系^[15]:

$$\begin{aligned} e_1 &= \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a' - a}{a} = \frac{a - a_2}{a_2} = \frac{\Delta a}{a_2} = e_2 \\ e_3 &= \epsilon_{zz} = \frac{c' - c}{c} = \frac{c - c_2}{c_2} = \frac{\Delta c}{c_2} \\ e_4 &= \epsilon_{zx} + \epsilon_{zy} = 0 \\ e_5 &= \epsilon_{zy} + \epsilon_{xz} = 0 \\ e_6 &= \epsilon_{xy} + \epsilon_{yz} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

其中 下标 2 代表衬底层的相应物理量. 相应于 Z 方向的应力,应变势能应该最小,即有:

$$e_{zz} = -\frac{2c_{13}}{c_{33}} e_{xx} \quad (6)$$

应变势能为:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} \vec{P}_{ij} \vec{e} \\ &= \frac{1}{2} \Omega_0 (2c_{11}e_1^2 + 2c_{12}e_1^2 + 4c_{13}e_1e_3 + c_{33}e_3^2) \end{aligned} \quad (7)$$

将(5)与(7)式的结果代入(6),得到:

$$\begin{aligned} U &= \Omega_0 (c_{11} + c_{12} - 2\frac{c_{13}^2}{c_{33}}) (\frac{\Delta a}{a_2})^2 \\ &= \Omega_0 B (\frac{\Delta a}{a_2})^2 \end{aligned} \quad (8)$$

其中 B 为有效弹性常数,其定义为:

$$B = c_{11} + c_{12} - 2\frac{c_{13}^2}{c_{33}} \quad (9)$$

$\Omega_0 = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 c$, 是单胞体积. 对一摩尔固体,总的弹性应变势能为:

$$E_{\text{total}} = N_A \Omega_0 B (\frac{\Delta a}{a_2})^2 = BV (\frac{\Delta a}{a_2})^2 \quad (10)$$

其中 V 是固体的摩尔体积. 这就是晶体内部应力产生的弹性应变势能的表达式.

这样在考虑了弹性应变势能之后, 体系的自由能表达式应该为:

$$G = \Omega x(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + BV\left(\frac{\Delta a}{a_2}\right)^2 \quad (11)$$

2.3 混溶隙的判据

混溶隙主要包括两条曲线, 即双结点线(Binodal Curve)和旋结线(Spinodal Curve). 其中双结点线代表两个组分不同(例如, $In_{x_1}Ga_{1-x_1}N$ 和 $In_{x_2}Ga_{1-x_2}N$)的三元化合物共存且处于平衡状态, 它是单一组分的三元化合物稳定存在区和发生相分离区的分界线. 这两种化合物实际上是相分离的产物. 而旋结线是不稳定区与亚稳区的分界线. 由于 MOCVD、MBE 等材料生长技术是非平衡生长, 生长出亚稳相的材料并在一定条件下稳定存在是完全可能的. 因此, 我们把旋结线近似认为是混溶隙的边界.

旋结线包容的区域则是三元化合物变得不稳定的区域, 即旋结线满足的判据为:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0 \quad (12)$$

这样, 不考虑应力影响时, 旋结线的表达式为:

$$T = \frac{T\Omega}{R\left[\frac{1}{x} + \frac{1}{1-x}\right]} \quad (13)$$

考虑应力影响时, 旋结线的表达式变为:

$$T = \frac{x(1-x)}{R}(2\Omega - \frac{\partial^2 G_2}{\partial x^2}) \quad (14)$$

$$\text{其中 } G_2 = BN_A\Omega_0\left[\frac{\Delta a}{a_2}\right]^2 = \frac{\sqrt{3}}{4}N_A\left[\frac{a_1-a_2}{a_2}\right]^2 \times Ba^2cx^2$$

3 计算结果和讨论

下面将采用上面的旋结线的判据和我们所得到的 G 的表达式进行计算. 为了对比, 首先在不考虑应力弹性势能的情况下计算得到了相应的旋结线和双结点线, 如图 1 所示. 从图 1 可以看到, 在通常的生长温度下(1073K 左右), 所能得到的稳定的不发生相分离的 $In_xGa_{1-x}N$ 中 In 的含量不超过 7%, 亚稳相的 x 值也小于 0.3. 而不发生相分离的最低临界温度 T_c 为 1500K 左右. 在加入应力弹性势能之后, 由(14)式可知, 其他参数都是比较确定的, 上面所定义的有效弹性常数的取值和优化成了关键. 因此, 有必要首先研究有效弹性常数的影响.

表 1 和表 2 中列出了文献报道的氮化物倔强系数的测量值及计算值. 可以看出, InN 的 c_{ij} 比较分散, 而 GaN 的 c_{ij} 比较一致. 图 2 和图 3 计算了加入应力弹性势能之后有效弹性常数对混溶隙的影响. 其中, 图 2 是当 B_1 取平均值 239.0GPa 时, 旋结线随 B_2 的变化; 图 3 是当 B_2 取平均值 453.3GPa 时, 旋结线随 B_1 的变化. 混溶隙的大小直接依赖于有效弹性常数的取值. 因此, 为了明确混溶隙的边界, 取 InN 的 c_{ij} 的平均值为优化值; 对 GaN , 取常被引用的实验文献值^[16,17]为优化值. 计算结果如图 4 所示.

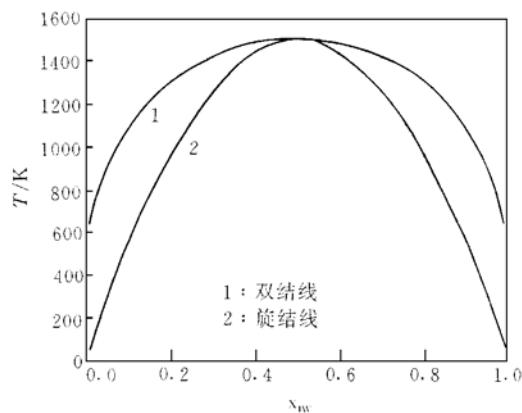


图 1 不考虑应力影响时, InGaN 的双结线和旋结线

FIG. 1 Binodal Curve and Spinodal Curve of
InGaN Without Strain

表 1 InN(Wurtzite) 的倔强系数及有效弹性常数表(单位 10^{11} Pa)Table 1 Stiffness Coefficiening and Effective Elastic Constants of Wurtzite InN (10^{11} Pa)

	c_{11}	c_{12}	c_{22}	c_{33}	B_1
实验值 ^[15]	1.90	1.04	1.21	1.82	1.33
理论计算值 ^[18, 19]	2.71	1.24	0.94	2.00	3.066
理论计算值 ^[20]	2.23	1.15	0.92	2.24	2.624
平均值*	2.28	1.14	1.02	2.02	2.39

* 最后一行数据是前三行数据的平均值。

表 2 GaN 的倔强系数及有效弹性常数表(单位 10^{11} Pa)Table 2 Stiffness Coefficienies and Effective Elastic Contants of Wurtzite GaN (10^{11} Pa)

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	B_2
理论计算值 ^[18, 19]	3.96	1.44	1.00	3.92	4.89
理论计算值 ^[17]	3.67	1.35	1.03	4.05	4.496
实验值 ^[17]	3.65	1.35	1.14	3.81	4.318
实验值 ^[21]	3.77	1.60	1.14	2.09	4.126
实验值 ^[16]	3.90	1.45	1.06	3.98	4.785
实验值 ^[22]	3.74	1.06	0.70	3.79	4.540
实验值 ^[15]	2.96	1.30	1.58	2.67	2.39
实验平均值(除文献[19]外)	3.765	1.365	1.01	3.418	4.533

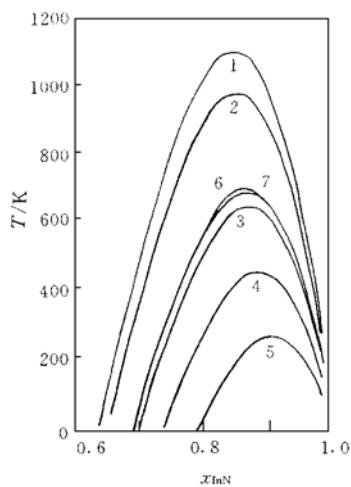


图 2 $B_1 = 239.0$ GPa 时,
旋结线随 B_2 的变化
FIG. 2 Variation of Spinodal Curve for InGaN on
 B_2 at $B_1 = 239.0$ GPa
 $B_1 = 239.0$ GPa 1: $B_2 = 489.0$ GPa 2: $B_2 = 478.5$ GPa
3: $B_2 = 449.6$ GPa 4: $B_2 = 431.8$ GPa 5: $B_2 = 412.6$ GPa 6: $B_2 = 454.0$ GPa 7: $B_2 = 534.3$ GPa

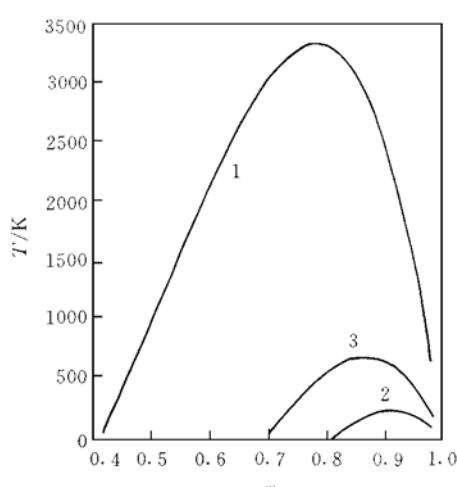


图 3 $B_2 = 453.3$ GPa 平均值时, 旋结线随 B_1 的变化
FIG. 3 Variation of Spindal Curve of InGaN on
 B_1 at $B_2 = 453.3$ GPa
 $B_2 = 453.3$ GPa 1: $B_1 = 133.0$ GPa 2: $B_1 = 262.4$ GPa 3:
 $B_1 = 239.0$ GPa

比较图 1—3 可以看出, 由于应力项对自由能的影响, 系统的旋结线与没加应力项的时候发生了显著的变化, 主要体现在两个方面: 其一是混溶隙不再对称, 混溶区的范围向富 InN 方向移动, 这意味着 $x < 0.5$ 时, 可能不存在混溶隙。也就是说, 在通常的生长温度(1073K 左右)下, 生长出 In 浓度低于 0.5 并且不

发生相分离的 InGaN 样品成为可能。其二是系统临界温度 T_c 降低了。从图 4 可知, 系统的临界温度约为 1000K。此时, InGaN 的不稳定区范围是(0.65, 1.0)。考虑到可能的双结线, 则相应混溶隙当在(0.40—0.50, 1.0)。在 1073K 下, 几乎没有混溶隙存在。实验上, Singh^[23] 观察到 $x = 0.37$ 时出现了近 InN 的成分, 表明有相分离存在。我们的实验表明, 当 $x > 0.27$ 时, XRD 出现近 InN 的衍射峰。以上计算和实验结果均表明 InGaN/GaN 体系的混溶隙在富 InN 区。但计算预言的混溶隙明显偏小, 这可能是因为缺陷释放了部分应力, 而计算时没有扣除造成的。

上面的计算可进一步推广到 $In_x Ga_{1-x} N / In_y Ga_{1-y} N$ 系统。此时晶格失配表达式变为:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta a}{a_{\text{sub}}} &= \frac{a_{\text{epi}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}} = \frac{a_{\text{InN}}x + a_{\text{GaN}}(1-x) - a_{\text{InN}}y - a_{\text{GaN}}(1-y)}{a_{\text{InN}}y + a_{\text{GaN}}(1-y)} \\ &= \frac{(a_{\text{InN}} - a_{\text{GaN}})(x - y)}{a_{\text{InN}}y + a_{\text{GaN}}(1-y)}\end{aligned}$$

在本工作接近尾声时, 作者也看到了 Karpov^[24] 应用化学势平衡原理计算了失配应力对混溶隙的影响。采用的计算模型不同, 但计算结果比较相近。Karpov 在其计算中没有给出偏强系数或有效弹性常数的数值, 而我们却发现混溶隙的大小直接依赖于有效弹性常数的取值。

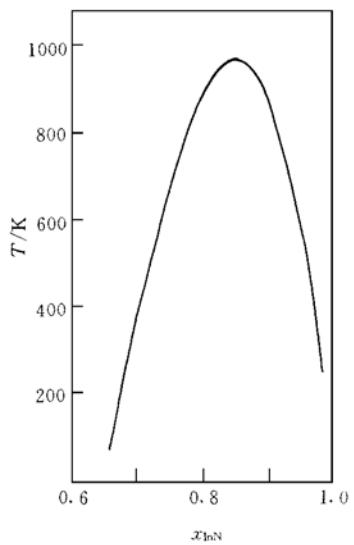


图 4 $B_1 = 239.0 \text{ GPa}$, $B_2 = 478.5 \text{ GPa}$ 时的 InGaN 体系的旋结线

FIG. 4 Spinodal Curve of InGaN When
 $B_1 = 239.0 \text{ GPa}$ and $B_2 = 478.5 \text{ GPa}$
 $B_1 = 239.0 \text{ GPa}$ $B_2 = 478.5 \text{ GPa}$

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura, M. Senon, N. Iwasa and Shin-ichi Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**: L797.
- [2] S. Nakamura, M. Senon, Shin-ichi Nagahama et al., Jpn. J. Appl. Phys., 1996, **35**: L74.
- [3] S. Nakamura, News from MRS Internet Nitride Research, 1999.
- [4] S. Strite and H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol., 1992, **B10**: 1237.
- [5] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki and A. Katsui, J. Electron. Mater., 1992, **21**: 157.
- [6] R. Singh, D. Doppalapudi, TD Moustakas and LT Romano, Appl. Phys., Lett., 1997, **70**: 1089—1091.
- [7] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu and S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., 1998, **72**: 40.
- [8] Y. Sato and S. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 1997, **36**: 4295.
- [9] V. A. Elyukhin and S. A. Nikishin, Semicond. Sci. Technol., 1996, **11**: 917—920.
- [10] I-hsiu Ho and G. B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 2701—2703.
- [11] W. Ven der Stricht, I. Moerman, P. Demeester et al., Internet J. of Nitride Semicon. Res., 1997, **2**: Article 16.
- [12] J. L. Martins and A. Zunger, Phys. Rev., 1984, **B30**: 6217.
- [13] A. S. Jordan and M. Illegem, J. Phys. Chem. Solids, 1975, **36**: 329—332.
- [14] K. Onabe, NEC Res. and Develop., No. 72 January, 1984, 1—11.
- [15] A. U. Sheleg and V. A. Savastenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1979, **15**: 1598.
- [16] A. Polian, M. Grimsditch and I. Grzegory, J. Appl. Phys., 1996, **79**: 3343.
- [17] P. Perlin, L. Mattos, N. A. Shapiro and J. Kruger, J. Appl. Phys., 1999, **85**: 2385.
- [18] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev., 1996, **B53**: 16310.
- [19] K. Kim, W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev., 1994, **B50**: 1502.
- [20] A. F. Wright, J. appl. Phys., 1997, **82**(6): 2833—2839.
- [21] R. B. Schwarz, K. Khachaturyan and E. R. Weber, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**(9): 1122.
- [22] Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata et al., Physics Rev., 1993, **B47**: 4307.
- [23] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas and L. T. Ramano, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**: 1089.
- [24] S. Yu. Karpov, Internet J. of Nitride Semicon. Res., 1998, **3**: Article 16.