

文章编号:1672-3961(2008)02-0042-03

InN 半导体纳米晶相变活化能的研究

王建平¹, 王淑华², 耿贵立³

(1. 山东商业职业技术学院工程技术系, 山东 济南 250103; 2. 山东建筑大学机电学院, 山东 济南 250101;
3. 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘要:导出了相变活化能 E 与加热速率 Φ 和峰值温度 T_p 的关系表达式. 用差示扫描量热分析法, 研究了 InN 半导体纳米晶在不同加热速率条件下由室温立方相向高温六方相转变的特征参数 T_p . 然后根据导出的关系表达式和实验数据, 计算所得的 InN 半导体纳米晶由立方相转变为六方相的相变活化能为 $E = 1.3466 \times 103 \text{ kJ/mol}$.

关键词: InN 半导体纳米晶; 差示扫描量热法; 相变; 活化能

中图分类号: TB94; TB99 **文献标志码:** A

Study on the transformation activation energy in InN semiconductor nanocrystals

WANG Jian-ping¹, WANG Shu-hua², GENG Gui-li³

(1. Engineering Department, Shandong Business Vocational-Technical School, Jinan 250103, China;
2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The relationship between transformation activation energy E , heating rate Φ and peak temperature T_p was induced. The characteristic parameter T_p was studied during the process of changing from the room temperature cubic phase to the high temperature hexagonal phase in InN semiconductor nanocrystals by differential scanning calorimetry at different heating rates. According to the induced expression and experimental data, the calculated transformation activation energy is $E = 1.3466 \times 103 \text{ kJ/mol}$.

Key words: InN semiconductor nanocrystals; differential scanning calorimetry; transformation; activation energy

0 引言

InN 属 III-V 族化合物, 是一种重要的半导体材料. 与 Si 相比, 其性能可更好地满足高速微波器件、光电器件和集成电路的技术要求. InN 等半导体纳米晶由于存在着显著的量子尺寸效应, 在光学特性、光电转换特性、电学特性等方面表现出许多不同于块状材料的优异性能, 是研制相关量子器件的基础, 因而 InN 等 III-V 族半导体纳米材料更加引人注目.

InN 纳米材料主要用于制作半导体纳米器件. 但在 InN 半导体纳米器件的使用过程中, 随着温度

的升高, 往往会发生由立方相向六方相的转变. 因此, 研究 InN 半导体纳米材料的相变过程和相变活化能等物化指标对于 InN 半导体纳米材料的应用是极为必要的. 关于 InN 纳米晶制备等方面的文献^[1-7], 已有一些报导. 然而有关 InN 纳米晶相变活化能的研究, 尚未见报导. 本文利用差示扫描量热法, 研究了 InN 纳米晶的相变活化能, 对其应用具有重要的实际意义和理论意义.

1 实验

1.1 样品制备

收稿日期: 2007-12-05

作者简介: 王建平(1955-), 男, 山东济南人, 副教授, 硕士研究生, 主要从事材料研究.

E-mail: wjpsdsy@163.com

以苯为溶剂,通入 Li_3N 与 InCl_3 使其进行复分解反应,制备出 InN 半导体纳米晶。

1.2 DSC 实验

实验仪器为 DSC-41 型差示扫描量热分析仪,其温度准确度为 $\pm 0.15\text{ }^\circ\text{C}$, 温度精度(重复性) $\pm 0.015\text{ }^\circ\text{C}$. 实验参数为,氮气流量:40 ml/min; 放大程:10 mJ/s; 扫描温度范围:室温 $\sim 190\text{ }^\circ\text{C}$; 加热速率 Φ 分别为:2, 5, 10, 15, 20 K/min; 样品量为 13.68 mg.

2 E, Φ 和 T_p 3 者之间的关系推导

因 DSC 曲线与基线所包围的面积等于相变过程的总热量 H_T (见图 1, a), 那么相变进行的程度就正比于相变过程吸收(或放出)的部分相变热 H (见图 1, b). 因此,相变的转变量 α 可以表示如下。

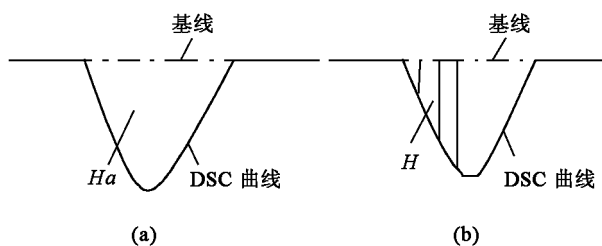


图 1 总相变热和部分相变热示意图

Fig. 1 Diagram of total transformation heat and partial transformation heat

$$\alpha = \frac{H}{H_T}, \quad (1)$$

式中 H, H_T 分别为从转变开始到转变进行到时间 t 时的部分相变焓和总的相变焓。

将(1)式两边同时对 t 微分,得下式。

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_T} \cdot \frac{dH}{dt}. \quad (2)$$

式中 $d\alpha/dt$ 和 dH/dt 的物理含义分别为相变速率和热流速率。

根据加热速率的含义,加热速率 Φ 可以表示如下。

$$\Phi = \frac{dT}{dt}. \quad (3)$$

其单位为 K/min.

具有明显相变热焓,且通过 $-\ln(1-\alpha)$ 对 t 作图成一条直线的相变为一相变^[8]. 因此, InN 半导体纳米晶由室温的立方相向高温的六方相的转变为一相变,即相变级数 $n = 1$. 根据质量作用定律和 Arrhenius 方程,一相变的相变速率又可表示如下。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (4)$$

式中 A, E, R 分别为频率因子、相变活化能和气体常数,且 $R = 8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$.

由(2),(3)和(4)式联立得下式。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} (1-\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

由(5)式积分得下式。

$$-\ln(1-\alpha) = \frac{A}{\Phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (6)$$

为了简化积分运算,令 $y = \frac{E}{RT}$, 进行换元,然后积分^[9] 得下式。

$$\frac{A}{\Phi} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{A \cdot E}{\Phi R} \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y^2} dy = \frac{A \cdot E}{\Phi R} \left[\frac{e^{-y}}{y} - \int_y^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy \right] = \frac{A \cdot E}{\Phi R} \cdot P(y), \quad (7)$$

$$P(y) = \frac{e^{-y}}{y^2} \left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \dots \right), \quad (8)$$

对(8)式取对数,下式成立。

$$\lg P(y) \approx -2.315 - 0.4567 y. \quad (9)$$

将(7)式代入(6)式,得下式。

$$\Phi = -\frac{A \cdot E}{R \ln(1-\alpha)} P(y), \quad (10)$$

对(10)式两边取对数,得下式。

$$\lg \Phi = \lg \left[-\frac{A \cdot E}{R \ln(1-\alpha)} \right] + \lg P(y), \quad (11)$$

将(9)式代入(11)式,得下式。

$$\lg \Phi \approx \lg \left[-\frac{A \cdot E}{R \ln(1-\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}. \quad (12)$$

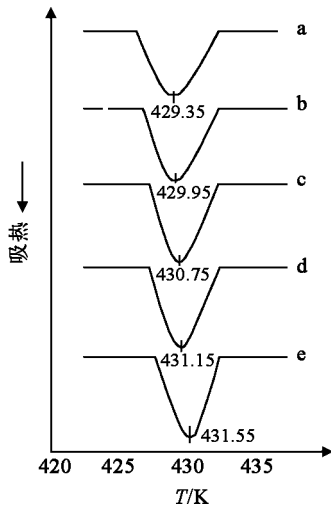
对于同一个一相变来说,在 DSC 曲线峰顶温度 T_p 处具有相同的转变量 α , 而与加热速率 Φ 无关^[10], 即(12)式右边第一项在不同加热速率下的峰顶温度 T_p 处为常数. 而峰顶温度 T_p 却随加热速率 Φ 的提高而增加^[11], 是一个变量. 那么,对(12)式两边同时对 $1/T_p$ 微分,可得如下微分方程。

$$d \lg \Phi \approx -0.4567 \frac{E}{R} d\left(\frac{1}{T_p}\right). \quad (13)$$

3 实验结果与相变活化能计算

3.1 实验结果

对同一 DSC 样品池里的 InN 半导体纳米晶样品,分别采用 2, 5, 10, 15, 20 K/min 的加热速率所得的 DSC 曲线如图 2 所示. 同时,所得的实验数据如表 1 所示. 然后使用表 1 中的数据,以 $\lg \Phi$ 为纵坐标和以 $1/T_p$ 为横坐标作图,所得直角坐标如图 3 所示。



a-2 K/min; b-5 K/min; c-10 K/min; d-15 K/min; e-20 K/min

图2 在不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves at different heating rates

表1 实验数据

Table 1 Experimental data

$\Phi/(K/min)$	$\lg\Phi$	T_p/K	$1/T_p/K^{-1}$
2	0.30103	429.35	2.32910×10^{-3}
5	0.69897	429.95	2.32583×10^{-3}
10	1.00000	430.75	2.32153×10^{-3}
15	1.17609	431.15	2.31983×10^{-3}
20	1.30103	431.55	2.31723×10^{-3}

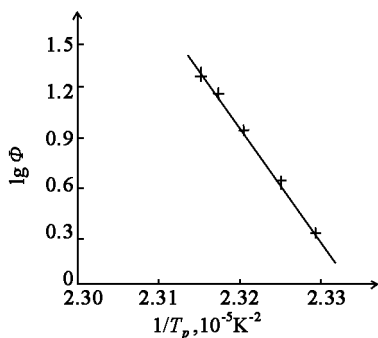


图3 $\lg\Phi$ 与 $1/T_p$ 的关系

Fig.3 Relationship between $\lg\Phi$ and $1/T_p$

从图3可以看出, $\lg\Phi$ 与 $1/T_p$ 呈直线关系, 其直线斜率为 -73.972×10^3 , 而(13)式的斜率为 $-0.4567E/R$. 那么, 就有下式成立.

$$-73.972 \times 10^3 = -0.4567 \frac{E}{R}, \quad (14)$$

将气体常数 $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 代入(14)式, 计算得下式.

$$E = 1.3466 \times 10^3 \text{ kJ/mol.}$$

4 结论

(1) 经过数学推导, 给出了 E, Φ 和 T_p 三者之间的表达关系式, 其关系式为: $d \lg\Phi \cong -0.4567 \frac{E}{R} d\left(\frac{1}{T_p}\right)$.

(2) 利用5种加热速率下的峰值温度和推导的

表达关系式, 所求 InN 半导体纳米晶的相变活化能为: $E = 1.3466 \times 10^3 \text{ kJ/mol.}$

参考文献:

[1] 陈珊珊, 郑江海, 李书平, 等. GaN 半导体中 InN 量子点的结构性质(英文)[J]. 发光学报, 2007, 28(1): 92-96.
CHEN Shan-shan, ZHENG Jiang-hai, LI Shu-ping, et al. Structure properties of InN quantum dots in GaN semiconductor [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2007, 28(1): 92-96.

[2] AHN H, KUY-P. Terahertz spectroscopic study of vertically aligned InN nanorods[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91: 105-107.

[3] KANG Ting-ting, LIU Xiang-lin. InN nanoflowers grown by metal organic chemical vapor deposition[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89: 071113-071115.

[4] 谢自力, 张荣, 修向前, 等. InN 纳米线材料的特性和制备技术[J]. 纳米技术与精密工程, 2005, 3(4): 303-306.
XIE Zi-li, ZHANG Rong, XIU Xiang-qian, et al. Characteristics and fabrications of InN nanowire material[J]. Nanotechnology and Precision Engineering, 2005, 3(4): 303-306.

[5] 谢自力, 张荣, 修向前, 等. 在 MOCVD 系统中用预淀积 In 纳米点低温下合成生长 InN[J]. 人工晶体学报, 2005, 34(6): 93-98.
XIE Zi-li, ZHANG Rong, XIU Xiang-qian, et al. Synthesis and growth of InN with pre-deposited indium nanodots method on MOCVD at low temperature[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2005, 34(6): 93-98.

[6] 潘葳, 沈文忠, 小川博司, 等. 半导体氮化铟(InN)的电学性质[J]. 物理学进展, 2004, 24(2): 195-215.
PAN Wei, SHEN Wen-zhong, OGAWA H, et al. Electrical properties of semiconductor InN [J]. Progress in Physics, 2004, 24(2): 195-215.

[7] LI Fang, MO Dang. Ellipsometry study of InN thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12(12): 725-728.

[8] GENG Gui-li, BAI Yu-jun, PENG Qi-feng. Dsc study of martensitic transformation kinetics in a Cu-Zn-Al-Mn-Ni shape memory alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 9(1): 56-58.

[9] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 104-105.
LIU Zhen-hai. Thermal analysis introduction [M]. Beijing: Chemical industry Press, 1991: 104-105.

[10] GENG Gui-li, BAI Yu-jun. Effect of Mn content on kinetic parameter during phase transformation in CuZnAlMnNi shape memory alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(3): 150-152.

[11] 耿贵立, 费振仪, 丁洪太, 等. 设定条件对热分析曲线和有关数据的影响[J]. 山东工业大学学报, 1993, 23(2): 88-93.
GENG Gui-li, FEI Zhen-yi, DING Hong-tai, et al. Influence of given terms on thermal analysis curves and data[J]. Journal of Shandong Polytechnic University, 1993, 23(2): 88-93.