



УДК 621.315.592

И. А. Черемухина

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Теоретические подходы к расчету термодинамики квазибинарных полупроводниковых твердых растворов

Представлен обзор и анализ теоретических подходов к описанию термодинамики полупроводниковых твердых растворов типа A^3B^5 и A^2B^6 . Рассмотрены существующие в настоящее время феноменологические модели: приближение виртуального кристалла; приближение регулярного раствора; модель субрегулярного раствора; модель «дельта-параметра решетки». Показано, что в большинстве случаев феноменологические методы являются неудовлетворительными. Проанализированы более перспективные микроскопические модели твердого раствора: наиболее простая структурная модель с тетраэдром в качестве основного кластера; модель с большими по размеру кластерами в качестве основных; модель бесконечного беспорядочного твердого раствора в виде сверхячейки с периодичными граничными условиями. Основными подходами для расчета внутренней энергии системы являются самосогласованные расчеты по первым принципам с использованием механизма теории плотности функции и приближение поля валентных сил Мартина-Китинга, а также теоретические методы расчета приближенного выражения для энтропии смешения, основанные на квазихимическом приближении Гугенгейма и вариационном методе кластеров Кукучи.

Твердый раствор, зона несмешиваемости, свободная энергия смешения, энтропия смешения, внутренняя релаксация, основной кластер, тетраэдрическая конфигурация, корреляция ближнего порядка

Бинарные полупроводниковые соединения или алмазоподобные полупроводники типа A^3B^5 и A^2B^6 и их многокомпонентные твердые растворы являются в настоящее время одними из основных материалов в технологии полупроводников. Такие материалы нашли применение при изготовлении светоизлучающих диодов [1]–[3], гетероструктур и лазерных диодов на их основе (GaP_xAs_{1-x} , $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ и т. д.) [4], [5], фотодиодов [6], [7], электронных компонентов волоконно-оптических систем [8], высокочувствительных сенсоров-датчиков экологического и медицинского назначения (ZnS_xTe_{1-x} , $Zn_xTe_{1-x}Cd_ySe_{1-y}$ и т. д.) [9] и т. д. Изменяя состав твердого раствора, можно варьировать физические свойства материала: коэффициент преломления, ширину запрещенной зоны, постоянную решетки [10] и тем самым создавать материалы с заданными свойствами.

Для получения таких материалов необходимы знания об их микроструктуре. Ниже некоторого критического значения температуры T_c твердый раствор определенного состава претерпевает самопроизвольный распад вследствие существования областей несмешиваемости. Проблема исследования материала вблизи зоны спинодального распада является весьма актуальной, поскольку несмешиваемость и неустойчивость твердых растворов представляются серьезными препятствиями при технологии получения полупроводниковых слоев с требуемыми свойствами [11]. Экспериментальные исследования несмешиваемости полупроводниковых твердых растворов, как правило, сложны и трудоемки и предполагают использование прецизионных методов фазового анализа. В связи с этим в ряде случаев более целесообразными являются теоретические исследования устойчивости твердых растворов.

До настоящего времени общая теория реальных растворов не разработана. В связи с этим для расчета фазовых диаграмм твердых растворов используются различные феноменологические представления, оперирующие сравнительно простыми моделями межатомного взаимодействия.

Наиболее простым приближением для описания термодинамики твердого раствора является приближение виртуального кристалла (ПВК) [12], которое искусственно переопределяет элементарную подъячейку путем использования виртуальных атомов. Свойства виртуального атома в определенном узле решетки являются структурно-взвешенными усредненными свойствами всех атомов раствора, которые могут занимать этот узел. Вся информация о беспорядке замещения, например о характеристике атома, в действительности занимающего данный узел, а также о локальном распределении атомов не учитывается. Согласие между экспериментальными данными и предсказаниями ПВК, как правило, не всегда удовлетворительное.

К простейшему приближению неидеальных растворов можно отнести и модель регулярного раствора [13], свойства которого меняются с составом «регулярным» образом, а параметр межатомного взаимодействия α^S не зависит от температуры, т. е. избыточная энтропия $\Delta S_{\text{см}}$ равна нулю, а отклонения от идеальности определяются только энтальпией смешения $\Delta H_{\text{см}}$. Для трехкомпонентных твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C$, которые можно рассматривать как псевдобинарные системы, энергия смешения в этом приближении определяется выражением

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{см}} &= \Delta H_{\text{см}} - T \Delta S_{\text{см}} = \\ &= \alpha^S x(1-x) + RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)], \end{aligned}$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Это приближение позволяет описывать растворы, термодинамические функции которых симметричны относительно эквивалентного состава. Примером применения данной модели для оценки стабильности твердых растворов полупроводников типа A^3B^5 и A^2B^6 могут служить [14], [15].

Для описания реальных систем, для которых симметрия термодинамических функций сохраняется далеко не всегда, может быть использована модель субрегулярного раствора [16], в которой избыточная энергия смешения может быть представлена в виде

$$\Delta G_{\text{см}} = \alpha_1^S x(1-x)^2 + \alpha_2^S x^2(1-x),$$

где α_1^S и α_2^S – энергетические параметры модели, которые вводятся без серьезного обоснования.

Используя размерный фактор в твердых растворах замещения A^3B^5 для количественной оценки параметра взаимодействия, Стрингфеллоу разработал так называемую модель дельта-параметра решетки (DLP-модель) [17], в которой показал, что параметр взаимодействия в первую очередь определяется разницей периодов решеток составляющих твердый раствор бинарных компонентов. В рамках модели для энтальпии смешения и параметра взаимодействия можно получить:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} &= \\ &= K \left[(1-x) a_1^{-2.5} + x a_2^{-2.5} - [a_1 + (a_2 - a_1)x]^{-2.5} \right], \\ \alpha^S &= 4K \left[-[(a_1 + a_2)/2]^{-2.5} + (a_1^{-2.5} + a_2^{-2.5})/2 \right]. \end{aligned}$$

DLP-модель нашла применение для изучения стабильности твердых растворов на основе Ш-нитридов. Большая разница в периодах решеток наблюдается, например, для бинарных соединений BN и GaN. Вследствие этого твердый раствор GaBN на основе этих компонентов сильно отличается от идеального раствора. Термодинамические свойства раствора могут быть описаны с помощью DLP-модели [18]. Аналогично, в [19] с использованием данной модели получены расчетные фазовые диаграммы твердых растворов AlGaN, InGaN, InAlN.

Такие феноменологические подходы в ряде случаев приводят к неудовлетворительному описанию термодинамических свойств твердого раствора, что подтверждается экспериментальными результатами исследования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) [20], [21].

Физические модели твердого раствора, на микроскопическом уровне описывающие термодинамические характеристики системы, представляются более перспективными.

Основными задачами термодинамической модели твердого раствора являются: во-первых, построение структурной модели твердого раствора с учетом внутренней релаксации; во-вторых, должное описание термодинамических свойств системы, т. е. оценка внутренней энергии и энтропии смешения для определения полной энергии системы, необходимой для получения фазовых диаграмм твердых растворов.

В настоящее время наиболее простой структурной моделью является модель, в которой в качестве основного кластера выбирается тетраэдр, состоящий из одного центрального атома и четырех атомов в вершинах тетраэдра [22]–[24]. В такой конфигурации только центральному атому C (атому несмешанной подрешетки для случая тройных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C$) разрешается релаксировать, чтобы учесть изменение длин связей и углов между ними, а атомы A и B смешанной подрешетки остаются закрепленными в положениях виртуального кристалла. Для такого кластера существует 2^n возможных конфигураций расположения атомов A и B в вершинах тетраэдра. Однако только пять из них различны – A_n ($n = 0, \dots, 4$ – число атомов B в вершинах тетраэдра), полную энергию каждой из которых необходимо структурно релаксировать, а затем усреднить. Такая структурная модель дает завышенные результаты при расчете термодинамических характеристик и построении фазовых диаграмм, так как учитывается релаксация только центрального атома и пренебрегается релаксацией за пределами тетраэдра.

Попыткой устранения этого недостатка является применение моделей с большими по размеру кластерами, для которых учитывается релаксация атомов до второй координационной сферы [25], [26]. Такие структурные модели способны дать отличное согласие с экспериментальными результатами, но недостатком этих моделей является то, что они не описывают влияние корреляций ближнего порядка при расчете свободной энергии смешения твердого раствора, а также приводят к достаточно сложным и громоздким вычислениям полной энергии системы из-за возрастающего числа возможных конфигураций основного кластера, все из которых необходимо обработать.

Еще одним типом структурной модели является описание твердого раствора с помощью периодической структуры [27], [28]. Моделью бесконечного беспорядочного твердого раствора в этом случае является сверхячейка с периодическими граничными условиями. Свойства идеального твердого раствора аппроксимируются как усредненные по M различным конфигурациям сверхячейки. При таком подходе очевидны следующие недостатки: 1) включение в расчет большого числа конфигураций с общим числом атомов $>10^3$; 2) влияние на получаемые результаты конечного размера сверхячейки и периодических

границ; 3) использование не всех типов имеющихся конфигураций атомов; 4) расчет позволяет моделировать лишь беспорядочный твердый раствор без каких-либо эффектов ближнего или дальнего порядка.

Свободная энергия Гиббса системы дается как [29]

$$G = G(T, p, N, x) = E - TS + pV,$$

где E , S , p , V – внутренняя энергия, энтропия, давление и объем системы соответственно. Так как последнее слагаемое pV незначительно для конденсированных сред, а также можно пренебречь зависимостью G от p , когда обсуждение ограничено поведением системы при атмосферном давлении, то получаем:

$$G \cong E(T, N, x) - TS(T, N, x).$$

Задачей является расчет внутренней энергии $E(T, N, x)$ и энтропии смешения $S(T, N, x)$.

Наиболее предпочтительными подходами для расчета внутренней энергии системы в настоящее время являются:

1) самосогласованные расчеты по первым принципам с использованием механизма теории плотности функции [30], [31];

2) приближение поля валентных сил Мартина–Китинга [32], [33].

Первый подход дает строго точные результаты для конфигураций с малым числом атомов. Он используется в расчетах, где в качестве основного кластера выбирается тетраэдр и рассматривается релаксация только центрального атома. Избыточная свободная энергия как функция структурных параметров для каждой конфигурации n есть:

$$\Delta E^{(n)}(a^{(n)}, \delta^{(n)}) = E_{A_{4-n}B_nC_4}[a^{(n)}, \delta^{(n)}] - \left[\frac{4-n}{4} E_{AC}(a_{AC}^0) + \frac{n}{4} E_{BC}(a_{BC}^0) \right],$$

где $E_{A_{4-n}B_nC_4}[a^{(n)}, \delta^{(n)}]$ – полная свободная энергия для каждой конфигурации n ; E_{AC} и E_{BC} – энергии составляющих бинарных компонентов AC и BC при равновесии; $a^{(n)}$ – период решетки; a_{AC}^0 и a_{BC}^0 – периоды решеток бинарных компонентов при равновесии; $\delta^{(n)}$ – изменение длины связи до центрального атома вследствие релаксации. Минимизация двухразмерной функции $\Delta E^{(n)}(a^{(n)}, \delta^{(n)})$ для каждой конфигурации n осуществ-

ляется с использованием метода самосогласованного псевдопотенциала локальной плотности [34].

Другим подходом для расчета внутренней энергии системы является приближение поля валентных сил, предложенное Мартином и Китингом [32], [33]. Этот метод дает возможность наиболее легко осуществить феноменологическое описание короткодействующих валентных сил в кристалле с тетраэдрической конфигурацией. Здесь все межатомные силы рассматриваются как силы растяжения связей или как силы их изгиба. Энергия искажения, приходящаяся на одну тетраэдрическую элементарную базисную ячейку, составляет:

$$U = \frac{3}{8} \sum_i \alpha_i \frac{[(\mathbf{d}_i \mathbf{d}_i) - (\mathbf{d}_i^0 \mathbf{d}_i^0)]^2}{(\mathbf{d}_i^0 \mathbf{d}_i^0)} + \frac{3}{8} \sum_{i,j} \beta_{ij} \frac{[(\mathbf{d}_i \mathbf{d}_j) - (\mathbf{d}_i^0 \mathbf{d}_j^0)]^2}{(\mathbf{d}_i^0 \mathbf{d}_j^0)}, \quad (1)$$

где $i, j = 1, \dots, 4$ – связи вокруг каждого атома. Величины \mathbf{d}_i и \mathbf{d}_j – радиусы-векторы i -й и j -й связей соответственно; а \mathbf{d}_i^0 и \mathbf{d}_j^0 – радиусы-векторы равновесных длин связей i и j . Величины α_i и β_{ij} являются, соответственно, постоянной силы удлинения связи i и постоянной силы изгиба между связями i и j . Первый член в (1) соответствует вкладу от сил удлинения связей между ближайшими соседними атомами, а второй член – вкладу от сил деформации угла между связями для ближайших соседних атомов. Если длина связи между ближайшими соседними атомами может быть представлена как сумма тетраэдрических радиусов каждого соседнего атома, то $\Delta d_i = 0$. Изменение угла между связями равно нулю, если угол связи между вторыми ближайшими соседями равен тетраэдрическому углу связи ($109^\circ 47'$). В случае изменения длины и угла связи они определяются с помощью условия минимума энергии искажения $dU = 0$.

При описании термодинамических свойств твердых растворов наиболее трудной задачей является расчет конфигурационной энтропии, которая по определению связана с числом возможных способов распределения атомов раствора. Теоретические подходы, позволяющие получить приближенное выражение для энтропии смешения, основаны на квазихимическом приближении Гунгенгейма [35], [36] (КХП) или вариационном методе кластеров Кикучи [37] (ВМК).

Сущностью КХП является предположение о статистической независимости различных кластеров, на которые произвольно разделен кристалл. Избыточная свободная энергия твердого раствора дается как

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta E - T \Delta S_{\text{см}} = \sum_j M_j \varepsilon_j - T \Delta S_{\text{см}}, \quad (2)$$

где M_j – число независимых друг от друга кластеров в твердом растворе с избыточной энергией ε_j ; а избыточная энтропия смешения дается как

$$\Delta S_{\text{см}} = K \ln g. \quad (3)$$

В (3) параметр конфигурационной энтропии g определяется в квазихимическом приближении как

$$g = \frac{M!}{\prod_j M_j!} \left[\prod_j (g_j)^{M_j} \right],$$

где g_j – число появлений кластера типа j и который имеет энергию ε_j . Тогда (2) может быть переписано:

$$\Delta G_{\text{см}} = M \left[\sum_j \varepsilon_j x_j + KT \sum_j x_j (\ln x_j - \ln g_j) \right],$$

где $x_j = M_j/M$ – доля кластеров с энергией ε_j (M – полное число кластеров в решетке, M_j – число кластеров с энергией ε_j , т. е. $M = \sum_j M_j$).

Равновесные значения вероятностей $\{x_j\}$ могут быть получены с помощью минимизации $\Delta G_{\text{см}}$ по отношению к x_j , в то же время подчиняясь следующим условиям по составу твердого раствора:

$$\sum_j x_j = 1, \quad \sum_j n_j(B) x_j = n N_B / N = nx,$$

где n – число атомов в смешанной подрешетке. Уравнение для эффективного коэффициента активности η имеет вид

$$4x = \sum_{j=0}^4 \eta^j j e^{-\varepsilon_j/KT} g_j/g,$$

где

$$q = \sum_j \eta^j g_j e^{-\varepsilon_j/KT}$$

– основная функция разделения кластера, а g_j дается биномиальным распределением:

$$g_j = \frac{4!}{j!(4-j)!}.$$

Вероятности появления кластеров могут быть получены из выражения

$$x_j = g_j \eta^j e^{-\varepsilon_j / kT} / q,$$

которые можно сравнить со случаем беспорядочного распределения:

$$x_j^0 = g_j x^j (1-x)^{4-j}.$$

КХП описывает большой набор кластеров, находящихся в равновесии в твердом растворе. Распределение различных конфигураций кластеров регулируется энергией кластера, числом атомов A или B и вырождением. Тот факт, что КХП строго корректно только для однородных твердых растворов и, вероятно, не учитывает все статистические корреляции вокруг кластеров, говорит об ограничении применимости КХП. Однако ожидается, что теория будет удовлетворительна при расчете свойств псевдобинарных твердых растворов, выращенных при равновесном процессе. Для повышения точности предсказаний КХП необходимо, чтобы размер кластера был сравним с длиной корреляций в твердом растворе. Поэтому нужно соблюдать осторожность при применении КХП к твердым растворам с корреляциями ближнего и дальнего порядка.

Другое приближение кластеров – вариационный метод кластеров Кикучи [37] представляется усовершенствованием по сравнению с КХП при статистическом подсчете числа расположений кластеров, соответствующих данной энергии кластера; в ВМК включены некоторые статистические корреляции. Поэтому ВМК является более точным методом для случая твердых растворов, где важны корреляции ближнего и дальнего порядка, т. е. для систем около переходов порядок-беспорядок. В качестве основной фигуры вводится тетраэдр, имеющий некоторую определенную конфигурацию i в зависимости от числа атомов A или B в вершинах тетраэдра. Обозначим через x_i вероятность появления конфигурации i , а через α_i – число различных конфигураций, имеющих одинаковую вероятность, задаваемое числом комбинаций ${}_4C_j$. Вероятности появления x_i, y_i, z_i, ω_i и числа различных конфигураций $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ для тетраэдра и фигур, являющихся его составными частями – углов, связей и точек, вводятся в ВМК как переменные, которые удовлетворяют условию нормализации:

$$\sum_{i=1}^5 \alpha_i x_i = \sum_{i=1}^4 \beta_i y_i = \sum_{i=1}^3 \gamma_i z_i = \sum_{i=1}^2 \omega_i = 1.$$

Энтропия системы из N узлов решетки выражается как

$$S = kN [6 \sum \gamma_i z_i \ln z_i - 2 \sum \alpha_i x_i \ln x_i - 5 \sum \omega_i \ln \omega_i].$$

Однако для полной структуры решетки решение ВМК значительно более сложное, чем формулировка КХП. Намного более простым применение КХП представляется в тех случаях, когда схемы расчета в ВМК и КХП эквивалентны (например, парные кластеры), а ошибки в статистическом приближении незначительны и не важны корреляции ближнего и дальнего порядка. Расчет энтропии для основного кластера из пяти атомов подтверждает, что КХП и ВМК дают одинаковые результаты.

Проведен анализ теоретических подходов к описанию термодинамики полупроводниковых твердых растворов. В большинстве случаев феноменологические методы приводят к неудовлетворительному описанию термодинамических свойств твердого раствора, что подтверждается экспериментальными результатами. Более перспективными являются модели твердого раствора, на микроскопическом уровне описывающие термодинамические характеристики системы.

Наиболее хорошо отработанной структурной моделью представляется модель с тетраэдром в качестве основного кластера, в котором учитывается релаксация только центрального атома. Такая структурная модель дает завышенные результаты при построении фазовых диаграмм, так как пренебрегается релаксацией более высокого порядка. Структурные модели с большими по размеру кластерами с учетом релаксации атомов до второй координационной сферы способны дать в ряде случаев хорошее согласие с экспериментальными результатами, но приводят к достаточно сложным и громоздким вычислениям полной энергии системы из-за возрастающего числа возможных конфигураций основного кластера.

Применяемые для вычисления внутренней энергии самосогласованные расчеты по первым принципам с использованием механизма теории плотности функции дают строго точные результаты только для моделей с учетом релаксации только центрального атома тетраэдра и не обладают на сегодняшний день достаточной степенью развития, чтобы применяться для моделей с учетом

релаксации за пределами тетраэдра. Феноменологический подход к расчету внутренней энергии, каким является приближение поля валентных сил Мартина–Китинга, применим для кластеров с размером вплоть до сверхъядки.

Основными теоретическими подходами для расчета конфигурационной энтропии в настоящее время являются квазихимическое приближение Гугенгейма и вариационно-кластерный метод Кикучи. Ограниченность первого подхода заключается в том, что он строго корректен только для однородных твердых растворов и не учитывает статистические корреляции между кластерами,

предполагая их статистическую независимость. КХП точно тогда, когда размер кластера сравним с длиной корреляции и применим для кластера типа тетраэдр. ВМК Кикучи представляется усовершенствованным методом по сравнению с КХП, так как в статистический подсчет числа расположения кластеров включены некоторые статистические корреляции, и является более точным методом для структур, где важны корреляции ближнего и дальнего порядка. Тем не менее расчет для тетраэдрической конфигурации из пяти атомов приводит к схожим результатам для обоих подходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Characterization of GaAs/Al_xGa_{1-x}As selective reactive ion etching in SiCl/Si₄F₄ plasmas / W. H. Guggina, A. A. Ketterson, E. Andieh et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1990. Vol. B8. P. 1956–1959.
2. Суперлюминесцентные диоды спектрального диапазона 1100...1230 нм на основе InAs/AlGaAs/GaAs-гетероструктуры с квантовыми точками / Е. В. Андреева, А. Е. Жуков, В. В. Прохоров, В. М. Устинов, С. Д. Якубович // Квантовая электроника. 2006. Т. 36, № 6. С. 527–531.
3. Спиновая инжекция электронов в светоизлучающих диодах на основе структур GaMnAs/GaAs/InGaAs с туннельным переходом / М. В. Дорохин, Е. И. Малышева, Б. Н. Звонков, А. В. Здоровейцев, Ю. А. Данилов, Д. Е. Николичев, А. В. Боярков, С. Ю. Зубков // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84, № 12. С. 102–106.
4. Особенности технологии InGaAsP/InP наногетероструктур для преобразователей лазерного излучения с длиной волны 1064 нм / А. Е. Маричев, Р. В. Левин, А. Б. Гордеева, Г. С. Гагис, В. И. Кучинский, Н. Д. Прасолов, Н. М. Шмидт // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI в. 2016. Т. 8, № 3. С. 27–31.
5. Импульсные лазеры с электронной накачкой на основе полупроводниковых квантово-размерных структур / М. М. Зверев, Е. В. Жданова, Н. А. Гамов, В. Б. Студенов // Вестн. МГТУ МИРЭА. 2015. № 2 (7). С. 182–190.
6. Твердотельная фотоэлектроника ультрафиолетового диапазона (обзор) / К. О. Болтарь, И. Д. Бурлаков, В. П. Пономаренко, А. М. Филачев, В. В. Сало // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2, № 6. С. 623–634.
7. Особенности гетероструктур InGaAs/InP, предназначенных для изготовления быстродействующих фотоприемных устройств коротковолнового диапазона ИК-спектра / Е. Д. Коротаев, Н. И. Яковлева, А. Е. Мирофанченко, А. В. Ляликов // Прикладная физика. 2014. № 6. С. 60–65.
8. Каримов А. В. Состояние и тенденции развития волноводных излучателей на основе соединений A³B⁵ // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2007. № 3 (69). С. 3–8.
9. Объемные и поверхностные свойства полупроводников системы ZnTe–ZnS / И. А. Кировская, Е. В. Миронова, Б. А. Косарев, П. Е. Нор, Т. Л. Букашкина // Журн. физической химии. 2016. Т. 90, № 10. С. 1542–1547.
10. Casey H. C., Panish M. B., Jr. Heterostructure Lasers. New York: Academic Press, 1978. Pt. B. P. 1.
11. Кузнецов В. В., Москвин П. П., Сорокин В. С. Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991. 176 с.
12. Jaros M. Electronic properties of semiconductor alloy systems // Rep. Prog. Phys. 1985. Vol. 48. P. 1091.
13. Гильдебрандт Г. Растворимость неэлектролитов. М.: Редакция химической литературы ГОНТИ НКТП, 1938. С. 222.
14. Crystallization of the A_x^{III}B_{1-x}^{III}C^V alloys from the supercooled liquid solutions / R. Asomoza, V. A. Elyurhin, J. Martinez-Juarez, R. Pena-Sierra // J. of Crystal Growth. 2001. Т. 231, № 4. P. 458–465.
15. Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Стрыгина Е. В. Термодинамическая оценка стабильности твердых растворов на основе халькогенидов свинца // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2004. № 1. С. 94–100.
16. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах: пер. с англ. / под ред. А. Л. Ройтбуда. М.: Мир, С. 1978–806.
17. Stringfellow G. B. Calculation of ternary III–V and quaternary III–V phase diagrams // J. Crystal Growth. 1974. Vol. 27. P. 21.
18. Wei C. H., Edgar J. H. Thermodynamic analysis of Ga_xB_{1-x}N growth by MOVPE // J. of Crystal Growth. 2000. Т. 217, № 1–2. P. 109–114.
19. Дейбук В. Г., Возный А. В. Термодинамическая стабильность и перераспределение зарядов в тройных твердых растворах нитридов элементов III группы // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, № 6. С. 655–659.

20. Phillips J. C. Bonds and Bands in Semiconductors. New York: Academic, 1973. P. 8.
21. Mikkelsen J. C., Boyce J. B. Atomic-scale structure of random solid solution – extended x-ray absorption fine structure study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49. P. 1412–1415.
22. Onda T., Ito R., Ogasawara N. Thermodynamic theory of III-V semiconductor ternary solid solutions // Japan. J. Appl. Phys. 1986. Vol. 25. P. 82–89.
23. Fukui T. Atomic structure model for $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ solid solution // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 5188–5191.
24. Ichimura M., Sasaki A. Short-range order in III-V ternary alloy semiconductors // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. P. 3850–3855.
25. Patrick R., Chen A.-B., Sher A. Phase diagram and local correlations in pseudobinary alloys // Phys. Rev. 1987. Vol. 36B. P. 6585–6590.
26. Qteish A., Motta N., Balzarotti A. Effect of relaxation of the second nearest neighbors on the thermodynamic properties of semiconducting alloys: application to $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ // Phys. Rev. 1989. Vol. 39B. P. 5987–5997.
27. Schabel M. C., Martin J. L. Structural model for pseudobinary semiconductor alloys // Phys. Rev. 1991. Vol. 43B. P. 11873–11883.
28. Zaoui A. Density functional theory study on the origins of the gap bowing in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ // J. of Physics: Condensed Matter. 2002. T. 14, № 15. P. 4025–4033.
29. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высш. шк., 1981. 456 с.
30. Srivastava P. R. Atomic structure and ordering in semiconductor alloys // Phys. Rev. 1985. Vol. 31B. P. 2561.
31. Ferreira C. G., Wei S. H., Zunger A. 1-st principles calculation of alloy phase-diagram – the renormalized interaction approach // Phys. Rev. 1984. Vol. 40B. P. 3197–3231.
32. Keating P. M. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure // Phys. Rev. 1966. Vol. 145. P. 637–650.
33. Martin R. M. Elastic properties of ZnS structure semiconductors // Phys. Rev. 1970. Vol. 1B. P. 4005–4011.
34. Ihm J., Zunger A., Cohen M. L. Momentum-space formalism for the total energy of solids // J. Phys. C. 1979. Vol. 12. P. 4409.
35. Guggenheim E. A. Mixture. Oxford: Oxford University Press, 1952.
36. Quasichemical approximation in binary alloys / A. Sher, M. Vanshil, A.-B. Chen et al. // Phys. Rev. 1987. Vol. 36B. P. 4279–4295.
37. Kikuchi R. Theory of cooperative phenomena // Phys. Rev. 1951. Vol. 81. P. 988–1003.

I. A. Cheremukhina

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

THEORETICAL APPROACHES TO CALCULATION OF THERMODYNAMICS OF QUASIBINARY SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS

The review and analysis of theoretical approaches to the description of the thermodynamics of A3B5 and A2B6 type semiconductor solid solutions are presented. Phenomenological models existing at present are considered: the virtual crystal approximation; regular solution approximation of α ; a subregular solution model; and the «delta-lattice-parameter» model. It is shown that in most cases the phenomenological methods are unsatisfactory. More perspective microscopic models of solid solution are analyzed: the simplest structural model with a tetrahedron as the main cluster; a model with larger clusters as the basic ones; a model of an infinite random solid solution in the form of a supercell with periodic boundary conditions. The main approaches for calculating the internal energy of the system are self-consistent first-principles calculations using the mechanism of functional density theory and the Martin-Keating's approximation of valence force field. Theoretical methods for calculating the approximate expression for mixing entropy based on the quasi-chemical Guggenheim approximation and the Kikuchi's variational method of clusters are also considered.

Solid solution, immiscibility gap, excess mixing free energy, mixing entropy, internal relaxation, main cluster, tetrahedral configuration, short-range-ordering correlation