

УДК 621.315.592

И. А. Черемухина

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

Микроскопические термодинамические модели квазибинарных полупроводниковых твердых растворов

Представлен обзор микроскопических моделей, описывающих термодинамику полупроводниковых квазибинарных твердых растворов типа A^3B^5 и A^2B^6 . Проанализированы основные существующие на настоящее время подходы. Структурная модель с тетраэдром в качестве основного кластера, учитывающая релаксацию только центрального атома, отличается от более ранних моделей способом оценки избыточной свободной энергии, что дает возможность оценивать неправильность твердых растворов более объективным способом. Такая структурная модель дает завышенные результаты при построении фазовых диаграмм, так как при этом пренебрегают релаксацией более высокого порядка. Модель с большими по размеру кластерами в качестве основных, учитывающая релаксацию до второй координационной сферы, дает в ряде случаев хорошее согласие с экспериментальными результатами, но приводит к достаточно сложным и громоздким вычислениям полной энергии системы. В модели бесконечного беспорядочного твердого раствора в виде сверхячейки с периодическими граничными условиями представлены результаты для усредненных расстояний до первых и вторых ближайших соседей и ширины распределения связей для первых ближайших соседей для материалов III-V и II-VI групп. Приведено сравнение расчетных фазовых диаграмм с экспериментально определенными областями несмешиваемости.

Твердый раствор, кластер, координационная сфера, ближний порядок, энтальпия смешения, энтропия, фазовая диаграмма

Полупроводниковые квазибинарные твердые растворы соединений типа A^3B^5 и A^2B^6 в настоящее время относятся к основным материалам в технологии полупроводников. Такая ведущая роль этих соединений обусловлена возможностью варьирования физических, электрических, оптических свойств материала при изменении состава твердого раствора. Не зная микроструктуру вещества, невозможно создать материал с требуемыми свойствами. Компоненты, входящие в состав твердого раствора, имеют различия в размерах атомов. Следовательно, при смешении компонентов должны возникать локальные искажения кристаллической решетки, в частности отталкивание между атомами разного сорта. Это служит причиной положительного значения избыточной энергии смешения. Исследователю при определенных составах твердого раствора и ниже некоторого критического значения температуры T_K следует ожидать появления областей несмешиваемости, а значит, и распад твердого раствора.

После проведенного в [1] анализа теоретических подходов к описанию термодинамики полупроводниковых твердых растворов был сделан вывод о том, что, во-первых, в большом числе случаев экспериментальные исследования твердых растворов неудовлетворительно описываются такими феноменологическими моделями. Во-вторых, микроскопические термодинамические модели представляются более перспективными.

Первые микроскопические модели, отличные от феноменологических моделей, были построены Стрингфеллоу и Грином [2] и Кикучи [3]. Стрингфеллоу и Грин применили понятие «квазихимическое равновесие» к тройным растворам $A_xB_{1-x}C$ полупроводников III-V групп, рассматривая их как псевдобинарные системы. Такой подход базируется на предположении, что, во-первых, каждая квазичастица AC или BC такой псевдобинарной системы взаимодействует только со своими ближайшими соседями. Во-вторых,

энергия взаимодействия не зависит как от температуры, так и от состава. Количества трех различных пар взаимодействий $AC-AC$, $AC-BC$ и $BC-BC$ определяются минимизацией свободной энергии системы. Такая процедура приводит к описанию кластерирования ближнего порядка.

Кикучи представил модифицированную модель расчета энергии взаимодействия с ближайшими соседями (атомами) в первой (4 пары) и во второй (12 пар) координационных сферах вместо взаимодействия между квазичастицами. Кластерирование ближнего порядка определяется числами пар во второй координационной сфере ($A-A$, $A-B$ и $B-B$), определяемыми с помощью минимизации свободной энергии системы. Однако модель взаимодействия с ближайшими соседями приводит к неточной оценке внутренней энергии твердого раствора.

Онда с соавторами [4] представили новую микроскопическую модель для расчета термодинамических свойств квазибинарных полупроводниковых твердых растворов III-V групп. Модель видится физически более предпочтительной (в сравнении с описанными ранее) в следующих трех аспектах. Во-первых, дается описание картины химических связей в полупроводнике, согласованной с кристаллической структурой материала, колебаниями решетки, упругими свойствами. Во-вторых, с помощью введения пяти типов тетрагональной ячейки проводится учет кластерирования ближнего порядка. В-третьих, энергия связи рассчитывается как функция микроскопического состава твердого раствора. Выражение для внутренней энергии в терминах распределения связей записывается в виде

$$E = (\text{сумма энергий изолированных атомов}) - (\text{сумма энергий связи}) \equiv E_{\text{ат}} - E_{\text{св}}.$$

Первый член можно определить как

$$E_{\text{ат}} = N_A \varepsilon_A + N_B \varepsilon_B + N_C \varepsilon_C = N [x \varepsilon_A + (1-x) \varepsilon_B + \varepsilon_C],$$

где $\varepsilon_A, \varepsilon_B, \varepsilon_C$ – энергии основного состояния изолированных атомов A, B и C ; N_A, N_B, N_C – числа изолированных атомов A, B и C , соответственно. Второй член, соответствующий энергии когезионной связи твердого тела, можно аппроксимировать формулой

$$E_{\text{св}} = N_{AC} \varepsilon_{AC}(T, x) + N_{BC} \varepsilon_{BC}(T, x),$$

где T – температура; N_{jC} – число связей $j-C$; $\varepsilon_{jC}(T, x)$ – энергия одиночной связи $j-C$ в твер-

дом растворе ($j = A, B$). В твердом растворе $A_x B_{1-x} C$ нельзя говорить об одинаковых значениях энергии для всех связей $A-C$ и $B-C$. Как правило, даже для связей одного и того же типа в зависимости от окружения данного атома наблюдается небольшое различие в энергиях связи. Поэтому для описания энергии связей $\varepsilon_{AC}(T, x)$ (как и $\varepsilon_{BC}(T, x)$) авторы данной модели рассматривают пять различных типов тетраэдрической ячейки и окружение атомов в первой координационной сфере. Обозначив энергии связей в ячейке типа i как $\varepsilon_{AC}^{(i)}(T, x)$ и $\varepsilon_{BC}^{(i)}(T, x)$ для связей $A-C$ и $B-C$ и выполнив соответствующие преобразования, полную энергию i -й ячейки можно записать как

$$E_i = (4-i) \varepsilon_{AC}(T) + i \varepsilon_{BC}(T) - (4-i) \varepsilon_{AC}^{(i)\text{изб}}(T, x) - i \varepsilon_{BC}^{(i)\text{изб}}(T, x) = (4-i) \varepsilon_{AC}(T) + i \varepsilon_{BC}(T) - \varepsilon_i(T, x),$$

где $\varepsilon_{jC}^{(i)\text{изб}}(T, x)$ – избыток энергии, возникающий вследствие взаимодействия с i -й ячейкой; $\varepsilon_i(T, x)$ – суммарный избыток энергии четырех связей в каждой i -й ячейке, появляющийся при смешении атомов. Тем самым учитывается факт кластерирования ближнего порядка при расчете свободной энергии.

В работе не определялись как степень кластерирования ближнего порядка, так и параметр $\varepsilon_i(T, x)$, но оговаривалось, что его можно оценить, используя приближение поля валентных сил (ППВС) Мартина–Китинга [5], [6]. Для расчета энтропии смешения приводится достаточно хорошее приближение, которое служит развитием парной теории Онабе [7]. Параметр взаимодействия интерпретируется в терминах распределения связей. К тому же обсуждается зависимость параметра взаимодействия от температуры и состава. Необходимо отметить, что в предлагаемой теории постулируется зависимость энергии связи от температуры и состава, тогда как прежние теории считали энергию связи не зависящей от этих параметров. В ранних теориях внутренняя энергия выражалась как сумма взаимодействий с ближайшими (или то же для второй координационной сферы) соседями, что предполагало отсутствие зависимости этой энергии от температуры и состава [2], [3]. Онда с соавторами полагают, что предположение о наличии зависимости от температуры более реалистично и согласуется с

данными измерений, выполненных методом EXAFS [8]. Экспериментальные данные показывают, что длина связи изменяется с составом твердого раствора. Это свидетельствует о том, что связь содержит информацию не только о ближайших атомах, но и об их окружении, т. е. об атомах, находящихся на больших расстояниях, что можно аппроксимировать как среднее свойство, присущее данному составу. Этот факт не удается удовлетворительно объяснить с точки зрения картины распределения взаимодействий с ближайшими соседями, в которой электронные состояния вокруг атома предполагаются зависящими только от ближайших соседей. Физической причиной наличия зависимости от состава может быть тот факт, что связи в полупроводниках образованы валентными электронами. Однако электроны не локализованы в области связи или в промежуточной области между двумя атомами, а широко делокализованы по всему твердому телу. Таким образом, связь всегда содержит информацию о ее дальнем окружении, а значит, и о составе. Более того, энергия связи зависит и от температуры, что связано с наличием колебаний решетки, или, другими словами, от наличия в кристалле фононов.

К сожалению, как было показано авторами модели, формула для свободной энергии в пределе сводится к выражению для обычной модели правильных растворов. В то же время, авторы отмечают, что их выражение для оценки избыточной свободной энергии дает возможность более объективно оценивать неправильность твердых растворов.

В некоторых ранних теориях предполагалось, что зависимость от состава параметра взаимодействия проистекает из неупорядоченного смешивания. С другой стороны, в теории Онды наличие зависимости от состава ожидается даже в случае строго разупорядоченного смешивания, поскольку имеется избыток энергии связи, обычно характеризуемой нелинейной зависимостью от состава. Следует отметить, что избыточная энергия связи измерима количественно, и ее можно определить из независимых экспериментов, что делает предлагаемую модель доступной для фактической проверки.

Зависимость параметра взаимодействия от температуры [9], [10] хорошо согласуется с рассчитанной фазовой диаграммой твердого раствора несмотря на большой разброс экспериментальных данных.

Новую модель, учитывающую ближний порядок в расположении атомов в тройных твердых

растворах III–V групп, предложили Ишимура и Сасаки [11]. Для описания отклонения от хаотичности в распределении атомов авторы использовали квазихимическое приближение (КХП) [12]. В рассмотрение брались пять различных типов ячеек, где в качестве основной ячейки выбирался тетраэдр. Авторы используют подход ППВС и микроскопические упругие постоянные, полученные Мартином и Китингом [5], [6] для вычисления энергии деформации ячейки. Такой выбор расчета авторы обосновывают тем, что в ранних работах [13]–[16] было показано хорошее согласие энергии деформации, вычисленной таким образом, с экспериментально измеренной энтальпией смешения. Также при расчете энергии деформации каждой ячейки полагалось, что атомы смешанной подрешетки занимают положения, определяемые приближением виртуального кристалла. В то же время, атом общего элемента должен смещаться так, чтобы минимизировать энергию деформации тетраэдра. Расчетная полная энергия деформации, или энтальпия смешения, оказалась приблизительно пропорциональна величине $x(1-x)$.

В модели приводится сравнение расчетных значений параметра взаимодействия $\alpha_{\text{расч}}^S$ с экспериментальными $\alpha_{\text{эксп}}^S$. Получено качественное согласие, хотя $\alpha_{\text{расч}}^S$ больше, чем $\alpha_{\text{эксп}}^S$. Авторы допускают, что такое расхождение связано с предположением, что атомы смешанной подрешетки занимают положения в приближении виртуального кристалла (ПВК). Это предположение приводит к тому, что в модели рассматривается релаксация лишь общих атомов и пренебрегается релаксацией более высокого порядка, приводящей к дополнительному снижению энергии деформации.

Патрик с соавторами [17] усовершенствовали теорию в этом направлении, предложив модель расчета фазовых диаграмм тройных твердых растворов, учитывающую структурную релаксацию до второй координационной сферы. Изучается структура типа цинковой обманки. В качестве базового кластера рассматривается кластер с шестнадцатью связями. В центре кластера расположен атом C , окруженный четырьмя атомами A и B первой координационной сферы, которым позволено релаксировать, и двенадцатью атомами C второй координационной сферы в положениях виртуального кристалла. Кластер с шестнадцатью связями соединен с атомами третьей координа-

онной сферы, также находящимися в положениях виртуального кристалла. После того как кластер помещен в такое окружение, ему позволено релаксировать. Чтобы вывести выражение для свободной энергии, использовалось обобщенное квазихимическое приближение (ОКХП) [18]. Расчет энергии кластеров авторы проводили, используя результаты работы Чена и Шера [19], рассматривавшие простую примесь в твердом растворе. Энергия деформации рассчитывалась в рамках ППВС, что позволило учесть внутреннюю релаксацию кластера. Для расчета химических энергий, определяемых изменениями во взаимодействиях связей $A-C$ и $B-C$ при релаксации, использовалась модель Харрисона [20]. Авторы показывают количественное различие между рассчитанными ими и полученными в других моделях энергиями кластеров, хотя отмечают качественное сходство результатов. Было предсказано, что из-за чувствительности фазовых диаграмм к энергиям кластеров даже малые количественные различия могут привести к количественно различным фазовым диаграммам при более высоких температурах и качественно различным результатам при низкой температуре.

Для сравнения с результатами вышеописанной модели, названной авторами «релаксированной», была сделана аналогичная обработка для «жесткой» модели, в которой двенадцать атомов второй координационной сферы жестко закреплены в положениях виртуального кристалла, а также не учитываются силы восстановления углов связей. Показано, что энергия деформации, рассчитанная в «релаксированной» модели, получается в 2–3 раза меньше, чем для случая «жесткой» модели. Отсюда очевиден тот факт, что расчетные фазовые диаграммы ликвидуса и солидуса на примере твердых растворов $InGaP$, $InSbAs$, $InGaAs$, полученные с помощью «релаксированной» модели, более близки к экспериментальным значениям, чем результаты «жесткой» модели. Применение расчета к более низким температурам также дает как качественное, так и количественное различие между моделями. «Жесткая» модель показывает диаграмму полного спинодального распада с многочисленными особенностями, в то время как в «релаксированной» модели результатом становится нормальный спинодальный распад. Также «релаксированная» модель дает лучшее бимодальное распределение связей.

Эффект релаксации вторых ближайших соседей в твердом растворе $GaAs_xSb_{1-x}$ был исследован Ктейшом с соавторами [21]. Рассматривались пять упорядоченных структур, соответствующих различным тетрагональным конфигурациям. Была предложена новая схема расчета термодинамики квазибинарных полупроводниковых твердых растворов, исходя из полной энергии тетрагональных структур. В более ранних моделях энергия кластеров при постоянном составе полагалась равной энергии формирования упорядоченных структур, причем имеющих один и тот же период решетки $a(x)$. Авторы модели учитывают факт разных значений энергий и периодов решетки $a(x)$ у различных конфигураций кластеров в беспорядочном твердом растворе. Таким образом учитывается релаксация вторых ближайших соседей. Полная энергия как функция структурных параметров для различно ориентированных структур выражалась при помощи самосогласованных расчетов по первым принципам с использованием механизма теории плотности функции [22], [23]. Основной кластер описывается как пятичастичный тетраэдр, а суммирование ведется по всем его возможным конфигурациям. Для того чтобы учесть разницу в длинах связей твердого раствора, авторы рассматривали релаксацию только центрального атома, а смешанную подрешетку оставляли закрепленной. Эффект релаксации вторых ближайших соседей оценивался с помощью расчета для двух моделей A и B . В модели A не учитывалась релаксация расстояний до вторых ближайших соседей. Следовательно, различные тетрагональные конфигурации будут иметь одинаковые энергии и период решетки, отвечающий закону Вегарда при фиксированном составе x , а энергия образования кластеров дается формулой

$$\Delta E^{(n)}(a^{(n)}, \delta^{(n)}) = E_{A_{4-n}B_nC_4}[a^{(n)}, \delta^{(n)}] - \left[\frac{4-n}{4} E_{AC}(a_{AC}^0) + \frac{n}{4} E_{BC}(a_{BC}^0) \right], \quad (1)$$

где $E_{A_{4-n}B_nC_4}[a^{(n)}, \delta^{(n)}]$ – полная свободная энергия 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.

В модели *B* вводятся различные значения периода решетки $a^{(n)}(x)$ для различных конфигураций кластеров. Тем самым снимается предположение о закреплении расстояний до вторых ближайших соседей. Уравнение (1) в данном случае принимает вид

$$\Delta E^{(n)}(x) = \Delta E^{(n)}[a^{(n)}(x), \delta^{(n)}] = E^{(n)}[a^{(n)}(x), \delta^{(n)}] - \left[\frac{4-n}{4} E_{AC} + \frac{n}{4} E_{AB} \right].$$

Для всех тетрагональных конфигураций изменения периода решетки с составом $a^{(n)}(x)$ берутся линейными; все $a^{(n)}(x)$ параллельны друг другу, а $a^0(0)$ и $a^4(1)$ равны их значениям в компонентах, составляющим твердый раствор. Таким образом, авторы предполагают учет релаксации вторых ближайших соседей, избегая при этом громоздких и затратных по времени вычислений для больших сверхячеек.

Энтальпия смешения дается в виде

$$\Delta H = \sum_{i,j,l,m} z_{ijlm} \Delta E_{ijlm},$$

где z_{ijlm} и ΔE_{ijlm} – число и энергия образования $ijlm$ -кластеров соответственно.

Конфигурационная энтропия рассчитывается с применением как КХП [12], [18], так и вариационного метода кластеров (ВМК) Кикучи [24]. В случае КХП, полагая, что основные кластеры статистически независимы, энтропия для данной модели рассчитывается как

$$S^{\text{КХП}} = -k \left[\sum_i y_i \ln y_i + \sum_{i,j,l,m} (z_{ijlm}^0 \ln z_{ijlm}^0 - z_{ijlm} \ln z_{ijlm}) \right],$$

а в ВМК энтропия для тетраэдра дается как

$$S^{\text{ВМК}} = -k \left[5 \sum_i y_i \ln y_i - 6 \sum_{i,j} y_{ij}^{(2)} \ln y_{ij}^{(2)} + 2 \sum_{i,j,l,m} z_{ijlm} \ln z_{ijlm} \right],$$

где z_{ijlm}^0 – число $ijklm$ -кластеров в случае беспорядочного распределения; y_i – вероятность появления тетраэдра i -й конфигурации; $y_{ij}^{(2)}$ – число пар вторых ближайших соседей; k – постоянная Больцмана. Появление в выражении для $S^{\text{ВМК}}$ некоторого числа подкластеров, которые представ-

ляют собой перекрывающиеся области основных кластеров, вводит некоторую статистическую корреляцию между кластерами в твердом растворе. Поэтому $S^{\text{ВМК}}$, как уже отмечалось, более точна, чем $S^{\text{КХП}}$, хотя для данного случая беспорядочного твердого раствора оба приближения дают примерно одинаковые результаты.

Свободная энергия Гиббса может быть минимизирована как

$$G(x, T) = \sum_{i,j,l,m} z_{ijlm}(x, T) \Delta E_{ijlm} - TS(x, T) + \lambda \sum_{i,j,l,m} (n_{ijlm} - 4x) z_{ijlm}(x, T),$$

где λ – параметр Лагранжа. Определив свободную энергию Гиббса, можно легко рассчитать фазовые диаграммы для твердого раствора – область стабильности и спиноподальную кривую.

Основное положение модели *A* – это то, что атомы закреплены в положении идеальной решетки цинковой обманки, а пять различных основных конфигураций кластеров имеют одинаковую энергию. Это положение увеличивает энергию образования твердого раствора в той мере, какой обладает избыточная энергия деформации, запасенная в каждой упорядоченной ячейке. Любая структурная релаксация смешанной подрешетки, конечно, будет уменьшать эту энергию. Следовательно, модель *B* – самый простой способ сделать это, в то же время сохраняя локальную симметрию. Результаты расчетов показывают, что если пренебрегать релаксацией расстояний до вторых ближайших соседей (модель *A*), то следует ожидать в два раза большее значение энергии деформации, а значит, и большую зону стабильности, чем экспериментально наблюдаемая. В отличие от модели *A* релаксируемая модель *B* предсказывает отличное согласие с экспериментальными данными, что доказывает большую реалистичность последней модели.

Для оценки целесообразности использования модели *B* авторы сравнивают полученные результаты с результатами расчетов внутренней энергии системы по модели Монте-Карло, где используется ППВС Мартина–Китинга. Расчет выполнялся для твердого раствора произвольного состава x способом минимизации упругой энергии беспорядочных больших кластеров. Для сведения к нулю влияния размера кластера релаксировались 7–8 координационных сфер атомов вокруг центрального атома. Было сделано усреднение по 1000 конфигу-

раций для получения хорошей статистической сходимости. Расчетные фазовые диаграммы, полученные по моделям *A* и *B*, сравнивались с экспериментально полученной областью несмешиваемости для твердого раствора GaAs_xSb_{1-x}. Область несмешиваемости, рассчитанная с применением модели *A*, при $T = 1020$ К находится в интервале $0.06 < x < 0.93$. В то же время экспериментальная область несмешиваемости определена в интервале $0.2 < x < 0.8$ [25]–[27]. Этот факт вполне ожидаем, так как в модели *A* значение энергии деформации завышено. С другой стороны, рассчитанная по модели *B* область несмешиваемости имеет хорошее согласие с экспериментальной. Авторы отмечают наличие небольшой асимметрии расчетной фазовой диаграммы. Но, по их мнению, это не должно рассматриваться как недостаток расчета, так как экспериментальные результаты подтверждают как наличие [25], так и отсутствие асимметрии в фазовых диаграммах [26].

Сравнение результатов расчета по модели Монте-Карло для расстояний до вторых ближайших соседей в смешанной подрешетке с результатами модели *B* показывают хорошее совпадение. Наблюдается некоторое несовпадение в расчетах для отклонения расстояний As–As при низком содержании As, что связано с более жесткой и короткой связью Ga–As, чем связь Ga–Sb. Этот эффект, найденный из экспериментов EXAFS на примесях в большой основной матрице, известен как «эффект размера центра». Приближения, используемые в самосогласованных расчетах, не позволяют получить такое поведение, которое хорошо описывается моделью Монте-Карло.

При сравнении рассчитанных по моделям *A* и *B* усредненных расстояний Ga–As и Ga–Sb до первых ближайших соседей с результатами модели Монте-Карло, примесной модели [28] и экспериментальными данными авторы отмечают следующие особенности. Во-первых, неспособность как модели *A*, так и модели *B* объяснить большую релаксацию этих расстояний; в то же время расчеты Монте-Карло и даже примесная модель дают отличное согласие с экспериментом для многих квазибинарных твердых растворов – таких, например, как Ga_{1-x}In_xAs [29] и Zn_xCd_{1-x}Te [30]. Во-вторых, усредненные расстояния до первых ближайших соседей в модели *B*, аналогичны результатам, полученным для упорядоченных структур.

Далее авторами проведено сравнение вышеописанных теоретических моделей для определения энтальпии смешения твердого раствора. Рас-

чет проводился двумя способами: с применением ППВС (где были включены оба растяжения связей и изменения углов между связями) или самосогласованных расчетов из первых принципов. Расчеты показали, что результаты модели *B* более близки к результатам модели Монте-Карло, чем в случае модели *A*, что доказывает справедливость применения модели *B*. Сделанный вывод представляется особенно важным в связи с тем, что до настоящего времени экспериментальное изучение фазовых диаграмм полупроводниковых твердых растворов представляет сложную проблему, а получить экспериментальные результаты удалось только для некоторых твердых растворов. Сравнивая расчеты из первых принципов и ППВС, авторы отмечают различие между энергиями, полученными этими двумя способами, что обусловлено перераспределением плотности зарядов (химическим вкладом). Так как энергии кластеров, рассчитанные при помощи ППВС, обусловлены упругими деформациями, внутренняя релаксация – не одна и та же в обоих случаях (больше в ППВС).

Скабель и Мартин [31] представили модель псевдобинарных полупроводниковых твердых растворов со структурой цинковой обманки и геометрией периодической кубической сверхрешетки с 216 атомами с использованием ППВС Мартина–Китинга. В результате были получены расчетные данные для усредненных расстояний до первых и вторых ближайших соседей и ширины распределения связей для первых ближайших соседей для восемнадцати материалов III–V групп и восьми материалов II–VI групп. Также объясняется появление мультимодального распределения расстояний до вторых ближайших соседей для малого числа компонентов, появляющихся из специфических конфигураций соседних атомов.

Для произвольной сверхячейки, содержащей $2N$ атомов (N на каждой подрешетке), внутренняя энергия решетки определяется как

$$U = \frac{3}{8} \sum_i^{4N} \alpha_i \frac{[d_i d_i - d_i^0 d_i^0]^2}{d_i^0 d_i^0} + \frac{3}{8} \sum_{ij}^{12N} \beta_{ij} \frac{[d_i d_j - \frac{d_i^0 d_j^0}{3}]^2}{d_i^0 d_j^0}, \quad (2)$$

где $i, j = 1, \dots, 4$ – связи вокруг каждого атома. Величины d_i и d_j – длины связей i и j ; d_i^0 и d_j^0 – равновесные длины связей i и j . Величины α_i и

β_{ij} – это постоянные силы удлинения связи i и изгиба между связями i и j .

Сверхрешетка бесконечного беспорядочного твердого раствора моделировалась с использованием сверхячейки со структурой цинковой обманки и периодических граничных условий. Минимизация энергии в уравнении (2) по отношению к постоянной решетки твердого раствора была сделана для нескольких полупроводниковых систем при помощи расчета средней полной энергии сверхячейки по всему интервалу значений этого параметра. Ради облегчения вычислений во всех последующих расчетах использовалась постоянная решетки твердого раствора, предсказываемая законом Вегарда.

При моделировании беспорядочной сверхячейки $A_xB_{1-x}C$ узлы внутри нее подразделялись на узлы двух подрешеток: первой смешанной – с беспорядочным распределением атомов A и B , а второй несмешанной – состоящей только из атомов C . Состав сверхячейки предполагал конечное число возможных значений x , определенных числом атомов в каждой подрешетке. Например, в сверхячейке $A_xB_{1-x}C$, состоящей из $2N$ атомов, x изменяется от 0 до 1 с шагом $1/N$. N_x атомов A расположены в незанятых узлах решетки, беспорядочно выбранных из узлов смешанной подрешетки. Если эти узлы заняты, то остающиеся узлы смешанной подрешетки занимают $N(1-x)$ атомами типа B , а несмешанная подрешетка однородно занимает N атомами типа C . Этот метод занятия узлов позволяет моделировать беспорядочный твердый раствор без каких-либо эффектов ближнего или дальнего порядка. Путем размещения постоянного числа атомов типа A для каждой конфигурации беспорядочной решетки моделирование выполняется при фиксированном составе.

С помощью расчета средней полной энергии сверхячейки была проведена минимизация энергии деформации по отношению к периоду решетки твердого раствора. Правда, нужно отметить появление ряда ошибок при таком расчете: из-за конечного размера ячейки и периодических границ и из-за конечного числа конфигураций во всем наборе конфигураций.

Картина структуры сверхячейки твердого раствора выявляется из анализа распределения расстояний до первых и следующих ближайших соседей. Для беспорядочной сверхячейки $A_xB_{1-x}C$ существуют два различных распределения длин связей (AC) и (BC). Существует также пять различных распределений расстояний до вторых

ближайших соседей: (ACA), (BCB), (ACB), (CAC), (CBC), где (ACB) есть распределение расстояния до вторых ближайших соседей между атомами типа A и B и с атомом C в вершине угла связи $\angle ACB$. Ясно, что в сверхячейке $A_xB_{1-x}C$, содержащей по N атомов на каждой подрешетке, будет $2Nx$ связей типа $A-C$ и $2N(1-x)$ связей типа $B-C$. Соответствующие количества расстояний до вторых ближайших соседей для каждой из пяти конфигураций в беспорядочной сверхячейке будут $N_{ACA} = Nx^2$, $N_{BCB} = N(1-x)^2$, $N_{ACB} = Nx(1-x)$, $N_{CAC} = Nx$, $N_{CBC} = N(1-x)$.

Проведено сравнение расчетов длин связей для системы $Ga_xIn_{1-x}As$ с экспериментальными результатами EXAFS Миккельсена и Бойке [32], [33]. Данные для $Ga_{1-x}In_xAs$ были получены при использовании 500 беспорядочных конфигураций сверхячейки из 216 атомов. Теоретически предсказанные значения длины связи $Ga-As$ находятся в пределах экспериментальной ошибки для данных EXAFS на всем интервале состава твердого раствора. Расчеты для связи $In-As$ также хорошо согласуются с экспериментальными данными, но только для малых значений x . При больших x результаты расчетов несколько превышают сжатие связи $In-As$ по сравнению с результатами EXAFS. Лучшее согласие с экспериментальными данными можно получить, уменьшая константу изгиба связи β_{InAs} и тем самым увеличивая противодействие сжатию связи $In-As$, соответствующее противодействию изгиба связи. Также меньшие значения β лучше описывают полные фоновые спектры полупроводниковых твердых растворов. Приведены результаты расчета длин связей для систем $Ga_xIn_{1-x}P$, $In_xP_{1-x}As$, $GaAs_xSb_{1-x}$, $Zn_xCd_{1-x}Te$, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом. Расчеты были выполнены для всех квазибинарных твердых растворов III-V групп и восьми квазибинарных твердых растворов II-VI групп с использованием 50 конфигураций беспорядочной ячейки $A_xB_{1-x}C$.

Проведен анализ основных существующих на настоящее время термодинамических микроскопических моделей полупроводниковых квазибинарных твердых растворов типа A^3B^5 и A^2B^6 . Усовершенствованная по сравнению с более ранними микроскопическими моделями термодинамическая модель Онды представляется физически более предпочтительной, так как в ней должным образом описывается картина химических связей в твердом растворе, а с помощью введения

пяти типов тетраэдров учитываются корреляции ближнего порядка. Однако в работе не оценивалась степень корреляций ближнего порядка и избыточной внутренней энергии, возникающей при смешении, а выражение для свободной энергии в пределе сводилось к форме, характерной для обычной модели правильных растворов. Модели, также использующие пять тетраэдрических ячеек и ППВС с микроскопическими упругими постоянными, показывают, что рассчитанная таким способом энергия деформации хорошо коррелирует с экспериментально полученной энтальпией смешения. Для параметра взаимодействия наблюдается качественное согласие расчетного значения и экспериментального, хотя количественно расчетное значение превышает экспери-

ментальное. Для снижения энергии деформации необходимо учесть релаксацию более высокого порядка. Модель с учетом релаксации атомов до второй координационной сферы обеспечивает снижение энергии деформации в два раза и предсказывает область стабильности твердого раствора в хорошем согласии с экспериментально наблюдаемыми, но не объясняет асимметрию области стабильности и большую релаксацию расстояний до первых ближайших соседей. В модели периодической кубической сверхрешетки проведены расчеты расстояний до первых и вторых ближайших соседей и ширины распределения связей для первых ближайших соседей для материалов III–V и II–VI групп и проведено сравнение расчетов длин связей с экспериментальными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черемухина И. А. Теоретические подходы к расчету термодинамики квазибинарных полупроводниковых твердых растворов // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2018. № 10. С. 11–17.
2. Stringfellow G. B., Greene P. E. Calculation of III–V ternary phase diagrams – In–Ga–As and In–As–Sb // J. Phys. Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 1779.
3. Kikuchi R. Theory of ternary III–V semiconductor phase diagrams // Physica. 1981. Vol. 103B. P. 41.
4. 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.
5. 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.
6. Martin R. M. Elastic properties of ZnS structure semiconductors // Phys. Rev. 1970. Vol. 1B. P. 4005–4011.
7. Onabe K. Thermodynamics of type $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ III–V quaternary solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. 1982. Vol. 43. P. 1071–1086.
8. Mikkelsen J. C., Boyce J. B. Atomic-scale structure of random solid solution – extended x-ray absorption fine structure study of $Ga_{1-x}In_xAs$ // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49. P. 1412–1415.
9. Panish M. B., Ilegems M. In Progress in solid state chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1972. Vol. 7. P. 39.
10. Antypas G. A. Growth and characterization of GaAsSb–GaAlAsSb lattice-matched heterojunctions // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121. P. 932.
11. Ichimura M., Sasaki A. Short-range order in III–V ternary alloy semiconductors // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. P. 3850–3855.
12. Guggenheim E. A. Mixture. Oxford: Oxford University Press, 1952.
13. Fukui T. Atomic structure model for $Ga_xIn_{1-x}As$ solid solution // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 5188–5191.
14. Fedders P. A., Muller P. W. Mixing enthalpy and composition fluctuations in ternary III–V semiconductor alloys // J. Phys. Chem. Solids. 1983. Vol. 44. P. 107.
15. Osamura K., Nakajima K., Murakami Y. Infrared lattice absorption and thermodynamic properties in GaAs, GaP and their alloys // J. Japan. Soc. Metall. 1972. Vol. 36. P. 744.
16. Mikkelsen J. C. Atomic-scale origin of the strain enthalpy of mixing in zincblende alloys // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. P. 500–505.
17. Patrick R., Chen A.-B., Sher A. Phase diagram and local correlations in pseudobinary alloys // Phys. Rev. 1987. Vol. 36B. P. 6585–6590.
18. Quasichemical approximation in binary alloys / A. Sher, M. Vanschil, A.-B. Chen et al. // Phys. Rev. 1987. Vol. 36B. P. 4279–4295.
19. Chen A.-B., Sher A. Semiconductor Pseudobinary Alloys: Bond-length Relaxation and Enthalpies // Phys. Rev. 1985. Vol. B32. P. 3695–3711.
20. Harrison W. A. Electronic Structure and Properties of Solids. San Francisco: Freeman, 1980.
21. Qteish A., Motta N., Balzarotti A. Effect of relaxation of the second nearest neighbors on the thermodynamic properties of semiconducting alloys: application to $GaAs_ySb_{1-y}$ // Phys. Rev. 1989. Vol. 39B. P. 5987–5997.
22. Srivastava P. R. Atomic structure and ordering in semiconductor alloys // Phys. Rev. 1985. Vol. 31B. P. 2561.
23. 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.
24. Kikuchi R. Theory of cooperative phenomena // Phys. Rev. 1951. Vol. 81. P. 988–1003.
25. Low temperature phase diagram of the Ga–As–Sb system and liquid-phase epitaxial growth of lattice-matched GaAsSb on (100) InAs substrates / H. Mani, A. Jouillie, F. Karouta et al. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 59. P. 2728–2734.
26. Takenada N., Inoue M., Shirabyi J. Growth of GaAs, xSbx crystals by steady-state liquid phase epitaxy // J. Phys. D. 1978. Vol. 11. P. L91–95.
27. Gratton M. F., Wooley J. C. Investigation of 2-phase and 3-phase fields in Ga–As–Sb systems // J. Electrochem. Soc. 1980. Vol. 127. P. 55–62.

28. Balzarotti A. Lattice distortions around atomic substitutions in II-VI alloys // *Physica*. 1987. Vol. 146B. P. 150–175.

29. Crystallographic structure of ternary semiconducting alloys / M. Podgorny, M. T. Czyzyk, A. Balzarotti et al. // *Sol. St. Comm.* 1985. Vol. 55. P. 413–417.

30. EXAFS of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ – a test of the random distribution in zincblende ternary alloys / N. Motta, A. Balzarotti, P. Letardi et al. // *Sol. St. Comm.* 1985. Vol. 53. P. 509–512.

31. Schabel M. C., Martin J. L. Structural model for pseudobinary semiconductor alloys // *Phys. Rev.* 1991. Vol. 43B. P. 11873–11883.

32. Phillips J. C. Bonds and bands in semiconductors. New York: Academic, 1973. 8 p.

33. Mikkelsen J. C., Boyce J. B. Extended x-ray absorption fine structure study of $Ga_{1-x}In_xAs$ random solid solution // *Phys. Rev.* 1983. Vol. B28. P. 7130–7140.

I. A. Cheremukhina

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

MICROSCOPIC THERMODYNAMIC MODELS OF QUASIBINARY SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS

A review of microscopic models describing the thermodynamics of semiconductor quasibinary solid solutions of type A^3B^5 and A^2B^6 is presented. The main existing approaches are analyzed. The structural model with a tetrahedron as the main cluster takes into account the relaxation of only the central atom and differs from the earlier models in the way of estimating the excess free energy. This makes it possible to evaluate the irregularity of solid solutions in a more objective way. Such structural model gives overestimated results in constructing phase diagrams, because it neglects higher order relaxation. The model with larger main clusters takes into account relaxation to the second coordination sphere and in some cases gives good agreement with the experimental results. But this model leads to rather complex and cumbersome calculations of the total energy of the system. The third model is a model of an infinite disordered solid solution in the form of a supercell with periodic boundary conditions. For this model, results are presented for averaged distances to the first and second nearest neighbors and the width of the distribution of bonds for the first nearest neighbors for materials of the III-V and II-VI groups. A comparison of the calculated phase diagrams with experimentally determined regions of immiscibility is given.

Solid solution, cluster, coordination sphere, short-range-order, mixing enthalpy, entropy, phase diagram

УДК 553.981

М. М. Кутя

Университет им. Отто фон Герике, Магдебург, Германия

Н. В. Мухин, Т. В. Гординская

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

Использование флюида в сверхкритическом состоянии при сайклинг-процессе

Проведен расчет работы модельного газоконденсатного месторождения с дифференцированным рабочим циклом, учитывая режим поддержания пластового давления. Предложен вариант разработки с нагнетанием углекислого газа в пласт. Проведено сравнение нагнетания углекислого газа в продуктивный пласт при нормальной температуре и при его подогреве до 350 К. В результате проведенных расчетов получены зависимости пластового и рабочего давления и дебита от времени работы месторождения в дифференцированном рабочем цикле. Было установлено, что при закачке углекислого газа в пласт существует значительная разница при его нагнетании в «холодном» и «горячем» состояниях. Полученные данные указывают, что при нагнетании углекислого газа, подогретого до 350 К, необходимо держать более низкое давление на устье скважины, что может привести к значительному экономическому эффекту за весь период эксплуатации месторождения в режиме поддержания пластового давления.

Сверхкритическое состояние вещества, газоконденсатное месторождение, углекислый газ

Большое количество методов интенсификации работы газового месторождения на данный

момент применяется для увеличения отбора газа, газового конденсата и нефти на месторождениях