

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] L e n n g M., B r o u s s a r d P.R., C l a s s e n J.H., O s o t s k y M., W o l f S.A., S t r o m U. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 24. P. 2046.
- [2] Ткаченко А.Д., Хребтов И.А. В сб.: Тепловые приемники излучения, Л., ГОИ, 1988, с. 5.
- [3] Алфеев В.Н., Александров А.С., Глухов Н.С., Галкин С.Г., Иванов А.А., Кулаков А.В., Личагин Ю.В., Малюк А.А., Пискунов В.Б., Протасов Е.А., Хряков В.Т., Юрков В.Н. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 14. С. 1268-1271.
- [4] Гапонов С.В., Салашенко Н.Н. // Электронная пром. 1976. В. 1 (4а). С. 11.
- [5] Зайцев Г.А., Ткаченко А.Д., Хребтов И.А. В сб.: Тепловые приемники излучения, Л., ГОИ, 1986, с. 17.

Поступило в Редакцию
13 февраля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 12

26 июня 1989 г.

05.3

ВЫСОКОТОЧНЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ РАСПЛАВ - ТВЕРДОЕ ТЕЛО В СИСТЕМАХ A^3B^5 (НА ПРИМЕРЕ $In-Ga-As-Sb$)

А.А. Гусейнов, Б.Е. Джуртанов,
А.М. Литвак, М.А. Мирсагатов,
Н.А. Чарыков, В.В. Шерстнев,
Ю.П. Яковлев

Точное знание диаграмм фазовых равновесий жидкость-твердое тело является необходимым условием успешного использования метода жидкофазной эпитаксии для выращивания соединений многокомпонентных твердых растворов в системах A^3B^5 и др.

До настоящего времени для анализа фазовых равновесий расплав-твердое тело использовались модели регулярных, субрегулярных и ассоциированных растворов. Методы расчета, основанные на этих моделях, весьма неточны, в особенности в области концентраций, прилегающей к зоне несмешиваемости твердого раствора.

В данной работе рассматривается принципиально новый метод расчета, отличительной чертой которого является то, что все используемые параметры имеют строгий физический смысл и могут

быть найдены из табличных данных о стандартных термодинамических функциях отдельных веществ.

В предлагаемом методе зависимость средней молярной свободной энергии Гиббса раствора (\bar{G}) от состава представлена в виде вириального ряда:

$$\bar{G}/RT = \sum_{i>j}^n \sum_{i>j}^n \lambda_{ij} x_i x_j + \sum_{i>j>k}^n \sum_{i>j>k}^n \lambda_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_i^n x_i \ln x_i, \quad (1)$$

где x_i - число молей i -го компонента, λ_{ij} и λ_{ijk} - вторые и третьи вириальные коэффициенты в разложении \bar{G}/RT по x_i , R - газовая постоянная, T - температура (К). Последний член в уравнении (1) характеризует вклад энтропии идеального смешения в свободную энергию Гиббса. Из уравнения (1) следует, что в предлагаемом методе свободная энергия определяется суммой всех парных и тройных (дополнительных к парным) взаимодействий в расплаве, причем энергия этих взаимодействий не зависит от состава расплава. Используя уравнение (1), легко получить выражение для химического потенциала произвольного компонента системы (μ_i). Такое выражение содержит весь набор λ_{ij} и λ_{ijk} и мало-пригодно для непосредственных расчетов, вследствие отсутствия у этих коэффициентов определенного физического смысла.

Используя условия нормировки (в симметричной шкале мольных долей) и условия химического равновесия, перейдем от набора вириальных коэффициентов ($\lambda_{ij}, \lambda_{ijk}$) к набору стандартных химических потенциалов компонентов - μ_i^0 ($\mu_{Ga}^0, \mu_{Sb}^0, \dots$), соединений - μ_{ij}^0 ($\mu_{GaSb}^0, \mu_{InAs}^0, \dots$) и псевдосоединений - μ_{ijk}^0 ($\mu_{GaInAs}^0, \mu_{Ga_2Sb}^0, \dots$):

$$\mu_i^0 = \mu_i(x_i=1) = RT(\lambda_{ii} + \lambda_{iii}),$$

$$\mu_{ij}^0 = \mu_i(x_i=0.5, x_j=0.5) + \mu_j(x_i=0.5, x_j=0.5) = RT\{0.5(\lambda_{ii} + \lambda_{jj} + \lambda_{ij}) + (2) + 0.25(\lambda_{iii} + \lambda_{jjj} + \lambda_{ijj} + \lambda_{iij}) - \ln 4\} \text{ и т.д.}$$

Из системы уравнений (2) видно, что можно единственным образом перейти от набора вириальных коэффициентов к набору стандартных химических потенциалов. Проведем эту операцию; тогда окончательное выражение для химического потенциала i -го компонента примет вид:

$$\begin{aligned} \mu_i = & \mu_i^0 + RT \ln x_i + \sum_{j \neq i}^n x_j^2 \alpha_{ij} + \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k \neq i}}^n \sum_{j, k \neq i}^n x_j x_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{kj}) + \\ & + (2x_i - 0.5) \sum_{j \neq i}^n \beta_{ij} x_j^2 + \sum_{\substack{j \geq k \\ j, k \neq i}}^n \sum_{j, k \neq i}^n x_j x_k [(x_j - x_k) \beta_{kj}] + x_i (\beta_{ij} + \beta_{ik}) + \\ & + (1 - 2x_i) \psi_{ijk}, \end{aligned} \quad (3)$$

где: $\alpha_{ij} = 2(\mu_{ij}^{\circ} - \mu_i^{\circ} - \mu_j^{\circ} + RT \ln 4)$; $\beta_{ij} = 9/2(\mu_{iij}^{\circ} - \mu_{ijj}^{\circ} + \mu_j^{\circ} - \mu_i^{\circ})$; $\psi_{ijk} = 9\{\mu_{ijk}^{\circ} - 2/3(\mu_{ij}^{\circ} + \mu_{ik}^{\circ} + \mu_{jk}^{\circ}) + 1/3(\mu_i^{\circ} + \mu_j^{\circ} + \mu_k^{\circ}) + RT \ln(16/27)\}$. Все параметры уравнения (3) имеют конкретный физический смысл. Так, например, параметр α_{ij} - это удвоенное изменение свободной энергии Гиббса реакции образования 1-го моля чистого соединения (i_j) из 1-го моля чистых компонентов (i) и (j) (без учета вклада энтропии идеального смешения); параметр $2/9\beta_{ij}$ - это разница в изменении свободной энергии Гиббса при образовании 1-го моля псевдосоединений (iij) и (ijj) из чистых компонентов (i) и (j) и т.д.

Если в уравнении (1) положить все трижды вириальные коэффициенты $-\lambda_{ijk}$ равными нулю, то уравнение (3) перейдет в известное уравнение теории регулярных растворов [4]. Если в уравнении (3) положить равными нулю все параметры типа ψ_{ijk} , то оно перейдет в уравнение, характерное для теории так называемых субрегулярных растворов [5].

Параметры типа α_{ij} представляют собой линейную комбинацию стандартных химических потенциалов $-\mu_i^{\circ}$, μ_j° и μ_{ij}° , которые легко находятся из табличных термодинамических данных по стандартным энтальпиям и энтропиям (H_{298}° , S_{298}°), энтропиям плавления (ΔS_f) и теплоемкостям при постоянном давлении (c_p^s и c_p^e) для твердого и жидкого состояния:

$$\mu_i(T) = H_{298i}^{\circ} + \int_{298}^{T_{fi}} c_{pi}^s dT + \Delta S_{fi} T_{fi} + \int_{T_{fi}}^T c_p^e dT - T \{ S_{298i}^{\circ} + \int_{298}^{T_{fi}} (c_{pi}^s/T) dT + \Delta S_{fi} + \int_{T_{fi}}^T (c_p^e/T) dT \}, \quad (4)$$

где T - текущая температура (K), T_{fi} - температура плавления i -го вещества.

Использование параметра α_{ij} , найденного по уравнениям (3) и (4), позволило успешно прогнозировать диаграммы фазового равновесия расплав - твердое тело и величины избыточных энтальпий смешения в двухкомпонентных A^3B^5 системах. Точность прогноза диаграммы фазового равновесия в системах $InSb$ и $GaSb$ (для случая $\lambda_{ijk} = 0.0$) совпадает по точности с расчетом методом квазирегулярных растворов (KPP) с двумя подгоночными параметрами. Избыточные энтальпии смешения описываются предлагаемым методом с точностью 10-12 относительных процентов; метод KPP дает ошибку в 300 и более относительных процентов.

Параметры β_{ij} и ψ_{ijk} в системах A^3B^5 не удается определить неэмпирически (аналогично α_{ij}), т.к. в расплаве не существует соединений типа ijk - например, In_2As или $GaSbAs$ (такие соединения могут существовать в расплавах A^2B^6 , где предлагаемый

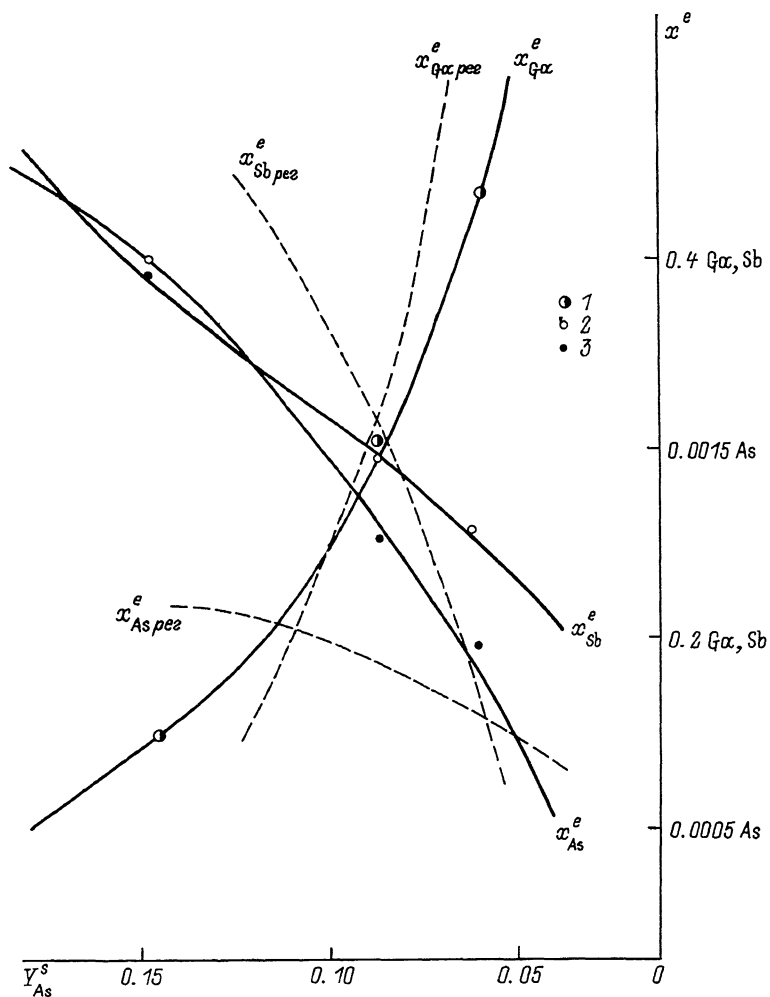


Рис. 1. Диаграмма состояния в системе $In - Ga - As - Sb$ при $T = 600$ °С. Сплошная линия - расчет представляемым методом, пунктирная линия - расчет методом квазирегулярных растворов. Экспериментальные данные: 1 - концентрация Ga в жидкой фазе (x_{Ga}^e), 2 - x_{Sb}^e , 3 - x_{As}^e .

метод можно полностью использовать в неэмпирическом варианте). Поэтому параметры типа β_{ij} и ψ_{ijk} (а также параметры взаимодействия твердой фазы - α_{ij}^s) находятся из данных по диаграммам плавкости соответствующих бинарных, квазибинарных и тройных систем.

Остановимся подробнее на описании диаграммы плавкости четырехкомпонентной системы $In - Ga - As - Sb$. Твердые растворы

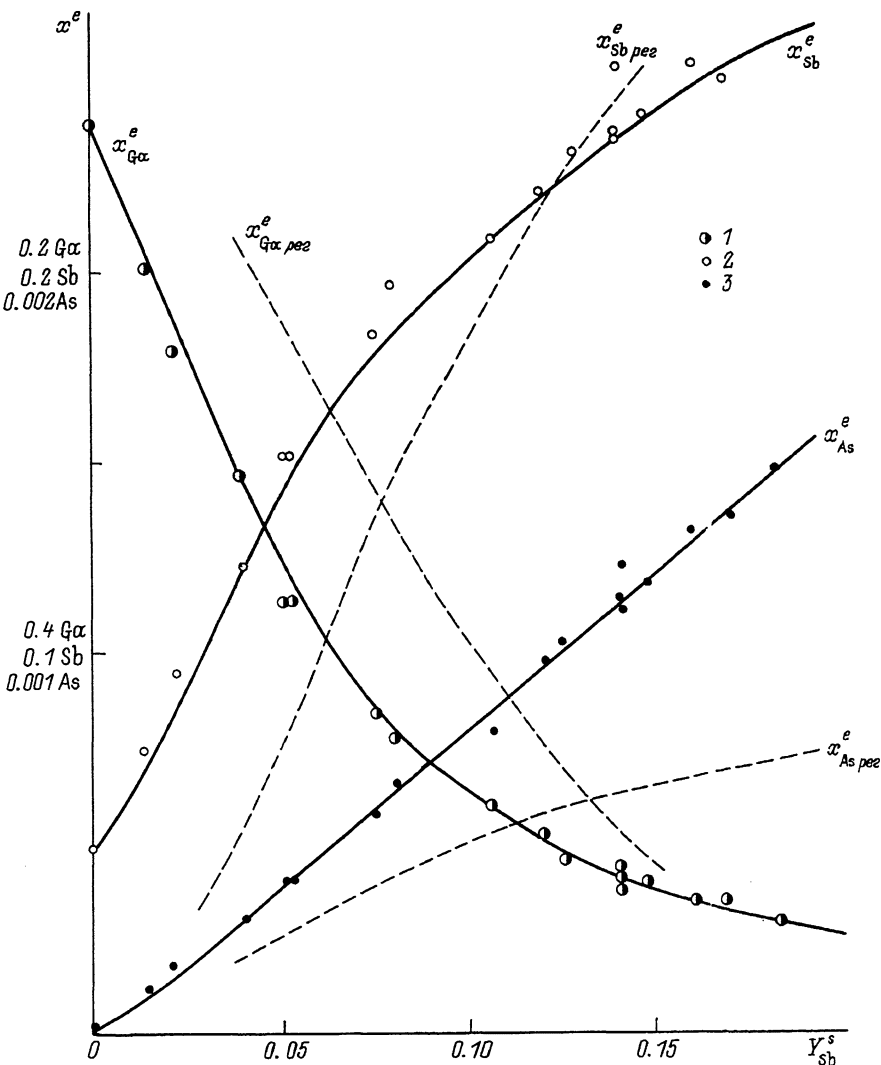


Рис. 2. Диаграмма состояния в системе $In - Ga - As - Sb$ при $T=530$ °C. Сплошная линия - расчет представляемым методом, пунктирная линия - расчет методом квазирегулярных растворов. Экспериментальные данные: 1 - концентрация Ga в жидкой фазе (x_{Ga}^e), 2 - x_{Sb}^e , 3 - x_{As}^e .

в этой системе исключительно перспективны для создания оптоэлектронных приборов в диапазоне длин волн 2-4 мкм [1-3]. В настоящее время наибольший интерес исследователей привлекают твердые растворы, состав которых прилегает к зоне несмешиваемости.

Именно этой области принадлежат составы растворов, позволяющие получать оптоэлектронные приборы, работающие в диапазоне длин волн 2.5–2.6 мкм, что отвечает минимуму поглощения в ВОЛС третьего поколения.

На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены расчеты составов сосуществующей жидкой и твердой фаз при температурах 600 °С и 530 °С (состав твердой фазы задавался изопериодным к $GaSb$). На этих рисунках для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные авторами (600 °С) и данные из работы [6] – 530 °С; а также расчет по модели регулярных растворов (с параметрами из работы [4], наиболее часто используемыми в наше время). Как видно из рисунка, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с результатами расчета, проведенного нами.

Важно отметить, что предлагаемый метод сохраняет точность при приближении к критической области концентраций, в которой отсутствуют твердые растворы (для температуры 600 °С – это область на изопериодной к $GaSb$ линии с концентрацией As в твердой фазе $0.16 \leq Y_{As}^S \leq 0.82$). Данные расчета методом квазирегулярных растворов согласуются с экспериментом несопоставимо хуже. С приближением к критической области несоответствие между экспериментом и расчетом резко нарастает (рис. 1).

Таким образом, в данной работе предложен новый метод расчета фазовых диаграмм, основанный на строгой термодинамической модели конденсированного состояния. Показано, что с помощью данной методики можно с высокой точностью прогнозировать экспериментальные результаты по фазовым равновесиям в двухкомпонентных системах, а также описывать диаграммы плавкости в системе $In - Ga - As - Sb$ во всей области концентраций при различных температурах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Баранов А.Н., Данилова Т.Н., Джуртанов Б.Е., Именков А.Н., Конников С.Г., Литвак А.М., Уманский В.Е., Яковлев Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 18. С. 1671–1673.
- [2] Андреев И.А., Афраилов М.А., Баранов А.Н., Мирсагатов М.А., Михайлова М.П., Яковлев Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 11. С. 986–988.
- [3] Андаспаева А., Баранов А.Н., Гусейнов А.А., Именков А.Н., Литвак А.М., Филаретова Г.М., Яковлев Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 9. С. 845–847.
- [4] Panish M.B., Ilegems M. // In: Progress in Solid State Chemistry. 1972. V. 7. P. 39–84.

- [5] S h a r m a R.C., L e o N g a i T.,
C h a n g Y.A. // Journ. of Electron. Mater. 1987.
V. 16. N 5. P. 307-314.
- [6] D e W i n t e r J.C., P o l l a c k M.A., S r i -
v a s t a v a A.R., Z i s k i n d J.C. // Journ.
of Electron. Mater. 1985. V. 4. N 6. P. 729-747.

Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию
4 апреля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 12

26 июня 1989 г.

01

КОГЕРЕНТНОЕ ПОЛЕ ИСТОЧНИКА
СКАЛЯРНЫХ ВОЛН НАД СТАТИСТИЧЕСКИ
НЕРОВНОЙ СФЕРОЙ

А.С. Б р ю х о в е ц к и й, Л.А. П а з ы н и н

Теоретические исследования распространения волн над статисти-
чески неровной поверхностью проводятся более четырех десятилетий,
однако в вопросе о влиянии многократного рассеяния на ослабление
поля не выходили за рамки случая шероховатой плоскости. Лишь
в последнее время появились работы по анализу двумерной задачи
рассеяния круговым цилиндром [1, 2]. Важный в практическом от-
ношении случай статистически неровной сферы исследовался только
в плане малых изменений поля без учета роли многократного рас-
сеяния в множителе ослабления (см. лит. в [1]), хотя авторы ра-
боты [3, 4] намеревались рассмотреть и его. Из-за отсутствия
достаточно полного теоретического анализа волнового поля над ста-
тистически неровной сферой применяют искусственный прием [5, 6]
для оценки влияния неровностей, подставляя эффективный импеданс
плоских волн, скользящих над шероховатой плоскостью, в решение
для гладкой сферы.

Таким образом, важность и актуальность последовательного тео-
ретического анализа влияния многократного рассеяния неровности-
ми, хотя бы в приближении Бурре, на характеристики сферических
волн над статистически неровной сферой большого радиуса очевидны.
Настоящая работа посвящена такому анализу.

Наша цель состоит в нахождении решения уравнения Гельмгольца

$$\Delta \Pi + k^2 \Pi = -4\pi \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (1)$$

удовлетворяющего условию излучения на бесконечности и гранично-
му условию