

РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$

А.И. Казаков, Л.Т. Кваташидзе, Г.В. Шаповалов

Одесский национальный политехнический университет
просп. Шевченко, 1, Одесса, 65044, Украина; e-mail: anatkaz@mail.ru

В рамках модели регулярного раствора и стандартных термодинамических функций, использованных для описания состояний бинарных соединений и взаимодействия атомов в четырехкомпонентных твердых растворах, были рассчитаны высшие производные свободной энергии гомогенного твердого раствора $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ со смешением в двух подрешетках с третьей по восьмую производную включительно. Аналитические выражения для производных, численные расчеты и определение нулевых контуров высших производных проводились на основе дифференциального топологического подхода с использованием системы компьютерной математики Mathematica. В четырехмерном концентрационном пространстве были рассчитаны сечения фазовой диаграммы твердого раствора $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$, критические пространства и пространства сосуществования фаз для различных температур. Результаты расчетов указывают на возможность формирования областей сосуществования фаз второго порядка в твердых растворах $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$, что не противоречит имеющимся экспериментальным данным.

Ключевые слова: дифференциальный топологический подход, твердые растворы, пространства сосуществования фаз, многокомпонентные системы, матричные производные.

Введение

Четырехкомпонентные твердые растворы на основе соединений типа A_3B_5 в настоящее время являются перспективными материалами для изготовления оптоэлектронных приборов на основе эпитаксиальных гетеропереходов, предназначенные для работы в широком спектральном диапазоне. В связи с этим значительный интерес вызывают исследования проблемы самоорганизованного образования упорядоченных структур во многокомпонентных полупроводниковых твердых растворах с неоднородным распределением концентраций компонентов, в которых возникают «квантовые точки», периодические структуры, сверхрешетки, и другие наноструктуры. Привлечение компьютерного моделирования для анализа процессов получения самоорганизовано образующихся упорядоченных наноструктур позволяет рассчитать многомерные фазовые диаграммы, учитывающие возможность существования бифуркационных пространств, критических пространств и пространств сосуществования фаз различных порядков.

Термодинамический подход к описанию фазовых переходов в многокомпонентных системах, позволяющий анализировать особенности потенциальных функций нескольких параметров порядка, позволяет использовать теорию катастроф для самоорганизующихся систем, рассматривая ее как обобщенную форму теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау [1]. Уравнение состояния строится на некотором n -мерном многообразии в соответствующем пространстве. Критерием для определения пространств сосуществования фаз является ситуация, при которой

одно стабільне состояние системи сосуцествуєт с другим стабільним состоянием. Процесс возникновение такого пространства является фазовым переходом первого рода по принципу Максвелла. При этом два или несколько глобальных минимумов потенциальной функции будут иметь одинаковую глубину. Внутри изучаемого фазового пространства при определенных условиях могут возникать бифуркационные подпространства, в которых стабильная фаза может становиться нестабильной. Критическое пространство второго порядка могут возникать в тех областях, где две различные фазы становятся идентичными. Критические пространства порядка 3 и 4 образуются соответственно при наличии трех или четырех идентичных фаз.

В качестве объекта исследования в работе выбран четырехкомпонентный твердый раствор $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$. Интерес к этому материалу вызван в связи с тем, что его физические свойства в настоящее время мало исследованы, но при этом привлекают внимание исследователей как перспективный материал для создания оптоэлектронных приборов широкого спектрального диапазона, эффективных светодиодов, быстродействующих фотодиодов, которые могут быть использованы для решения различных научных и практических задач.

Цель работы

Целью работы является расчет на основе дифференциального топологического подхода [1] высших производных потенциальных функций нескольких параметров порядка с третьей по восьмую включительно в рамках термодинамического моделирования в четырехкомпонентном твердом растворе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$. Расчеты проводились в рамках модели регулярного раствора с учетом смещения атомов в двух подрешетках [2].

Изложение основного материала

Анализ четырехкомпонентного твердого раствора $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ как системы, в которой предполагалось существование многих фаз, был осуществлен на основе обобщения условий существования стабильных фаз [1] на случай концентрационного пространства с размерностью четыре, что позволило проверить возможность возникновения в рассматриваемом твердом растворе критических пространств и пространств сосуществования фаз.

В модели свободная энергия Гиббса исследуемого твердого раствора рассматривалась как смесь четырех гипотетических бинарных соединений:

$$G = G(X_{AC}, X_{BC}, X_{AD}, X_{BD}), \quad (1)$$

где X_{ij} - концентрации бинарных компонентов. В предположении о случайном распределении разнородных атомов по узлам соответствующих подрешеток, выражения для концентраций бинарных компонентов принимают вид [2]:

$$X_{AC} = (1-x)(1-y), X_{AD} = (1-x)y, X_{BC} = x(1-y), X_{BD} = xy, \quad (2)$$

где x и y - концентрационные параметры.

Для проверки возможности возникновения в рассматриваемом твердом растворе критических пространств и пространств сосуществования фаз были получены и исследованы аналитические выражения высших производных потенциальной энергии

системы по параметрам порядка x_i . Высшие производные с третьей по восьмую включительно для свободной энергии Гиббса твердого раствора $In_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}$ по концентрационным параметрам были рассчитаны путем матрично-векторного дифференцирования многомерных систем. Для получения матриц высших производных был использован метод прямых сумм [3, 4].

Расчет высших производных свободной энергии рассматриваемой системы проводился по следующему алгоритму. Из полученных в рамках модели регулярного раствора [5] вторых производных μ_{ij} свободной энергии Гиббса твердого раствора $In_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}$, выражения которых имеют устойчивость к дифференцированию, формировалась матрица A_2 размерностью 4×4 :

$$A_2 = \begin{pmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} & \mu_{14} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} & \mu_{24} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} & \mu_{34} \\ \mu_{41} & \mu_{42} & \mu_{43} & \mu_{44} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

Далее, матрица A_2 дифференцировалась по четырем соответствующим концентрациям X_{ij} . В результате дифференцирования были получены четыре матрицы частных производных третьего порядка размером 4×4 , после чего, с использованием метода прямых сумм формировалась блочно-диагональная матрица полной третьей производной свободной энергии исследуемой системы:

$$A_3 = \begin{pmatrix} \frac{dA_2}{dX_{AC}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{dA_2}{dX_{AD}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{dA_2}{dX_{BC}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{dA_2}{dX_{BD}} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Детерминант полученной матрицы A_3 определялся как произведение детерминантов матриц частных производных, находящихся на главных диагоналях:

$$\det A_3 = \det A_{13} \cdot \det A_{23} \cdot \det A_{33} \cdot \det A_{43}, \quad (5)$$

где

$$A_{13} = \frac{dA_2}{dX_{AC}}; A_{23} = \frac{dA_2}{dX_{AD}}; A_{33} = \frac{dA_2}{dX_{BC}}; A_{43} = \frac{dA_2}{dX_{BD}}; \quad (6)$$

Получение производных свободной энергии системы высших порядков с четвертой по восьмую включительно и соответствующих детерминантов $\det A_i$, где i – порядок производной, проводилось с использованием аналогичного алгоритма. Аналитические выражения высших производных были получены с использованием системы компьютерной математики Maxima [6].

После получения аналитических выражений для детерминантов матриц производных свободной энергии рассматриваемой системы были рассчитаны положения нулевых контуров рассматриваемых производных. Для этого значения концентрационных параметров x и y в диапазоне от 0 до 1 с шагом 0.1 подставлялись в выражения для соответствующих детерминантов, после чего проверялось выполнение условия $\det A_i = 0$. Найденные точки отображались на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния. Далее определялись области, в которых значения соответствующих детерминантов принимают положительные и отрицательные значения. Положительные значения отмечались светлыми областями, отрицательные – более темными.

Результаты

Путем расчета положений нулевых контуров полученных в работе аналитических выражений для полных производных свободной энергии Гиббса четырехкомпонентного твердого раствора $In_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}$, были численно определены и построены на соответствующем сечении диаграммы состояния исследуемой системы положения областей существования производных и их нулевые контура со второй по восьмую производную включительно для диапазона температур 773-1023К. Термодинамические параметры, использованные в расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры взаимодействия в твердой фазе для квазибинарных систем

Квазибинарная система	Параметр взаимодействия α_{ij-jk}^5 , Дж/моль, [7]
<i>GaAs - InAs</i>	12570
<i>GaSb - InSb</i>	7961
<i>GaAs – GaSb</i>	18855
<i>InAs - InSb</i>	9427,5

На рис. 1-4, а представлены результаты расчета положений нулевых контуров производных свободной энергии Гиббса в системе $In_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}$ по концентрационным параметрам, начиная со второй производной и по восьмую производную включительно для температуры 773 К. Темным цветом показана область отрицательных значений производной и, соответственно, более светлым - область положительных значений. Пунктиром на рис. 1-4 показаны линии, изопериодные подложкам *GaSb* и *InAs*. На диаграммах показаны экспериментальные составы эпитаксиальных слоев $In_x Ga_{1-x} Sb_y As_{1-y}$, выращенных на подложках *GaSb* и *InAs*. В работе [8] монокристаллические слои были выращены на подложке *GaSb*(111) методом жидкофазной эпитаксии. Отмечено удовлетворительное качество слоев для случая положительных значений параметра рассогласования решетки. В работе [9] наблюдалась модуляция состава слоев, выращенных на подложке *GaSb* (100) с периодом около 150 нм и при увеличении значений x и y модуляция приобретала более четко выраженную периодичность. Состав, полученный в работе [10] был выращен на подложке *GaSb*(111). Для экспериментальных точек [11] отмечалось, что соответствующие им составы были получены вблизи области несмешиваемости и не являются стабильными. Эпитаксиальные слои, описанные в [12], были получены с помощью LPE и MOVPE технологий в условиях, близких к термодинамическому

равновесию. На рис. 1-4 так же отмечены точки, в которых наблюдался рост монокристаллических [13] и поликристаллических слоев [14] на подложках из *GaSb* и *InAs*, исходные составы для роста которых находились в области термодинамической неустойчивости.

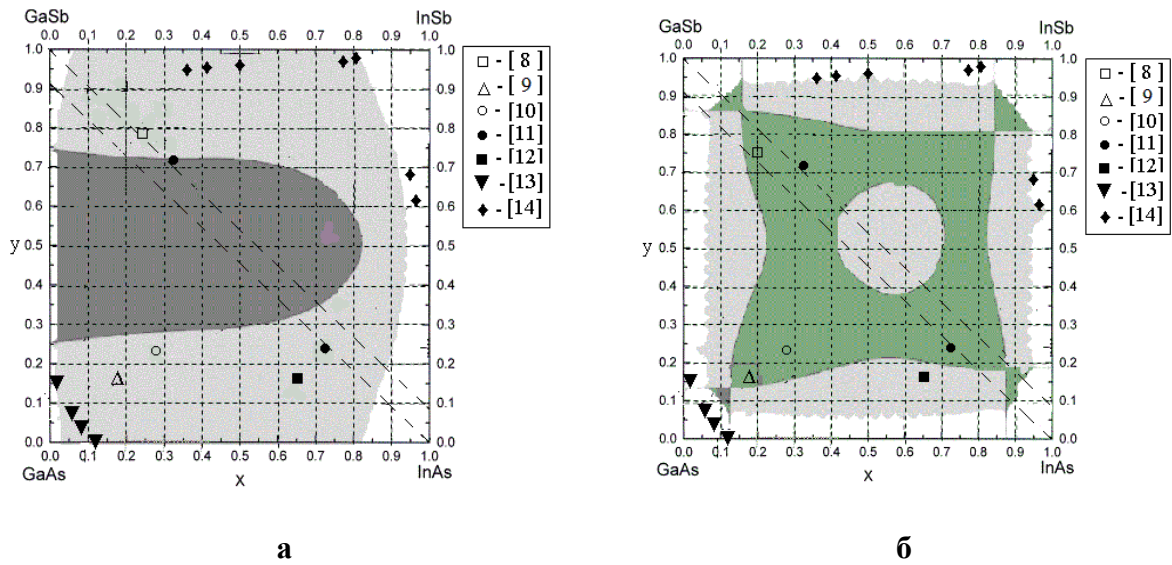


Рис. 1. Результаты численных расчетов: а – второй производной; б – третьей производной свободной энергии в системе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния

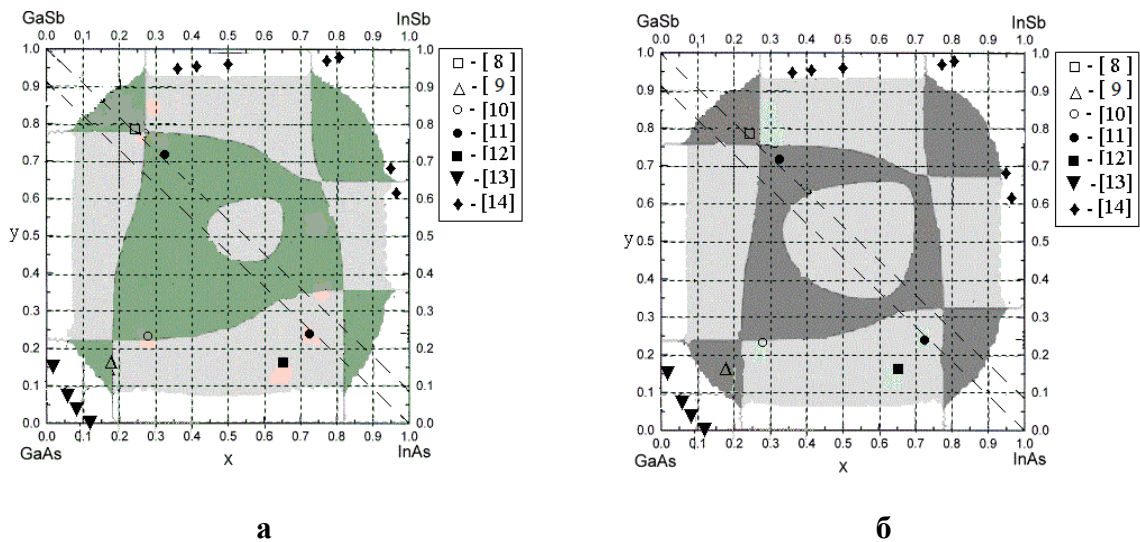


Рис. 2. Результаты численных расчетов: а – четвертой производной; б – пятой производной свободной энергии системы $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния

На основе полученных контуров третьей и четвертой производных на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния исследуемой системы были построены контура областей сосуществования фаз порядка два. На рис. 4, б представлены результаты моделирования областей на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния в системе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ для температуры 773 К, где возможно сосуществование двух твердых фаз для различных температур. Темным

цветом показаны области выполнения условий формирования пространств сосуществования фаз порядка два, светлым – область существования третьей и четвертой производных. Для построения этих областей были использованы результаты численных расчетов производных со второй по четвертую включительно свободной энергии системы, результаты которых представлены на рис. 1-2. Как видно из рис. 4, б данные по экспериментальному составу [8] попадают в область сосуществования фаз, а точка, соответствующая составу [9], находится в непосредственной близости от рассчитанной области. Большинство экспериментальных составов [10-12] находятся в непосредственной близости от рассчитанной области сосуществования двух фаз. Составы из [13, 14] не попадают в область существования производных в связи с их четко выраженной монокристаллической и поликристаллической структурой.

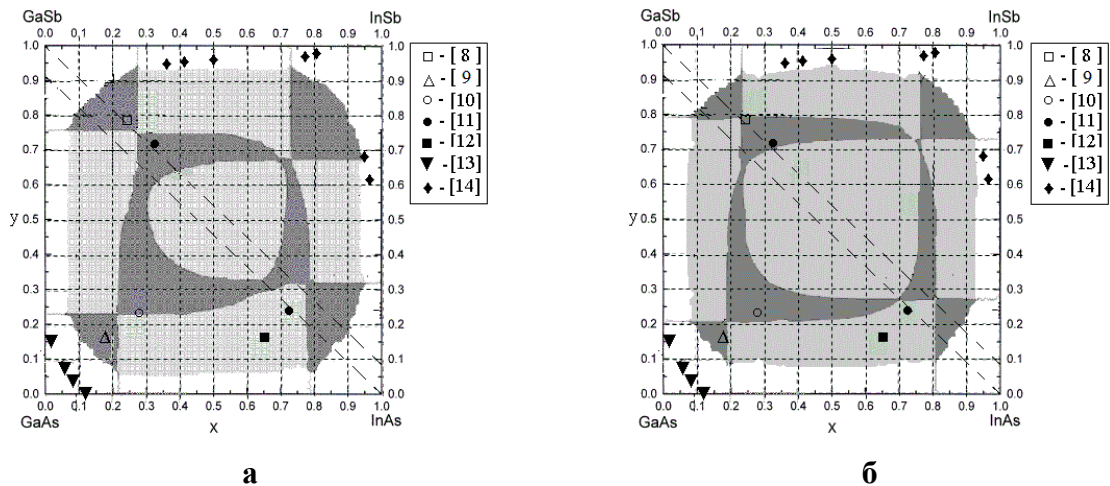


Рис. 3. Результаты численных расчетов: а – шестой производной; б – седьмой производной свободной энергии в системе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния

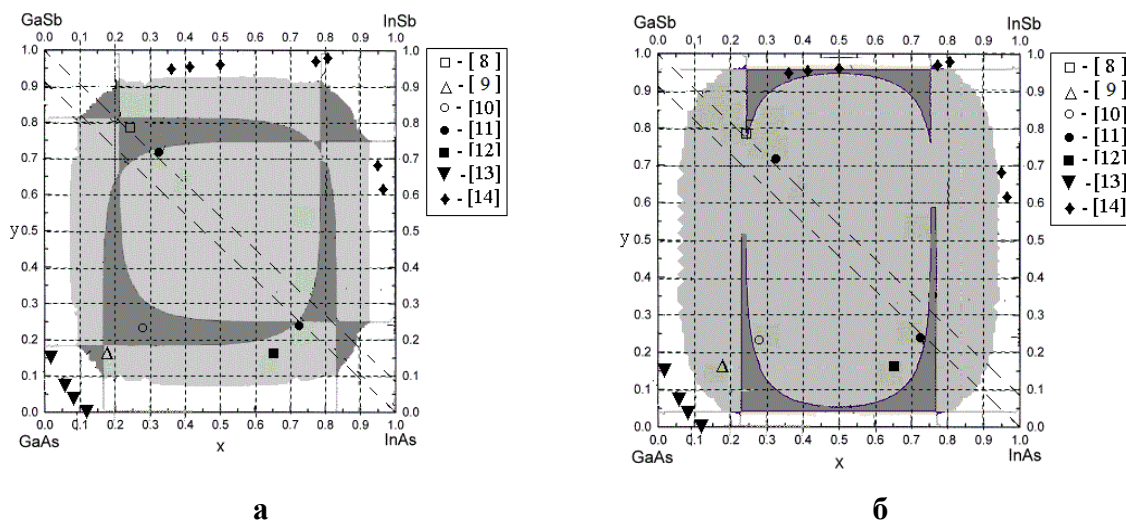


Рис. 4. Результаты численных расчетов: а – восьмой производной свободной энергии в системе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния; б – пространств сосуществования фаз порядка два

Выводы

Полученные в работе результаты моделирования пространств сосуществования фаз порядка два в системе $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ позволяют объяснить имеющиеся экспериментальные данные по спонтанному формированию двухфазных

модулированных структур в эпитаксиальных слоях рассмотренного твердого раствора. Показано, что использованная модель регулярного раствора для свободной энергии Гиббса позволяет проводить достаточно корректную оценку положения пространства сосуществования порядка два на сечении фазовых диаграмм. Исходя из полученных результатов моделирования можно предположить, что предложенная модель может быть использована для прогнозирования пространства возможного образования трехмерных модулированных структур в слоях твердого раствора $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ также для случаев возникновения трех различных фаз для различных составов рассмотренного твердого раствора с помощью построения пространств сосуществования фаз порядка три.

Список литературы

1. Okada, K. Classical calculations on the phase transition I. Phase diagram in four-dimensional space for the system with one order parameter / K. Okada, I. Suzuki // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1982. – Vol. 51, №10. – P. 3250–3257.
2. Onabe, K. Thermodynamics of the type $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$, III-V quaternary solid solutions / K. Onabe // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1982. – Vol. 43, №11. – P. 1071–1086.
3. Муха, В.С. Анализ многомерных данных: проблемы, состояния, перспективы / В.С. Муха // Доклады БГУИР. – 2004. – №1. – С.38–49.
4. Traat, I. Matrix calculus for multivariate distributions / I. Traat // *Уч. зап. Тарт. гос. ун-та.* – 1986. – Вып.733. – С.64–85.
5. Kazakov, A. Computer simulation for stability of quaternary solid solutions / A. Kazakov, I. Kishmar // *J. Crystal Growth.* – 1991. – Vol. 110. – P. 803–814.
6. Система компьютерной алгебры Maxima: [Электронный ресурс] // Maxima, a Computer Algebra System. Режим доступа: <http://maxima.sourceforge.net> (Дата обращения: 05.11.2013).
7. Казаков, А.И. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А.И. Казаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко и др. – М.: Металлургия, 1987. – 136 с.
8. Joullie, A. LPE growth of GaInAsSb/GaSb system: The importance of the sign of the lattice mismatch / F. Jia Hua, F. Karouta, H. Mani // *J. Crystal Growth.* – 1986. – Vol. 75. – P. 309–318.
9. Wang, C.A. Correlation between surface step structure and phase separation in epitaxial GaInAsSb / C.A. Wang // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76. – P.2077.
10. Vasil'ev, V.I. Properties of GaInAsSb solid solutions obtained from antimony fluxes by liquid-phase epitaxy in the spinodal decay region / A.G. Deryagin, V.I. Kuchinskii, V.M. Smirnov, G.S. Sokolovskii, D.N. Tret'yakov, N.N. Faleev // *Tech. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 24. – P. 231–232.
11. Cheng, M.J. GaInAsSb metastable alloys grown by organometallic vapor phase epitaxy / G.B. Stringfellow, D.W. Kisker, A.K. Srivastova, J.L. Zyskind // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 48. – P. 419–421.
12. Baranov, A.N. Strained multiple-quantum-well lasers grown on GaSb emitting between 2 and 2.4 μm / Y. Cuminal, N. Bertru, C. Alibert, A. Joullie // *Proc. SPIE.* – 1997. – Vol. 2. – P. 2–13.
13. Kazakov, A.I. Stability analysis of quaternary $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ alloys / I.N. Kishmar, A.I. Bochkarev, L.V. Dolginov // *J. Crystal Growth.* – 1992. – Vol. 116. – P.204–212.
14. Dolginov, L. M., A study of phaseequilibria and heterojunction in Ga-In-As-Sb quaternary system / Eliseev P.G., Lapshin A.N., Milvidskii M.G. // *Kristall Tech.* – 1978. – Vol. 13. – P.631

РОЗРАХУНОК ОБЛАСТЕЙ СПІВІСНУВАННЯ ФАЗ В СИСТЕМІ $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$

А.І. Казаков, Л.Т. Кваташидзе, Г.В. Шаповалов

Одеський національний політехнічний університет,
просп. Шевченка, 1, Одеса, 65044, Україна; e-mail: anatkaz@mail.ru

В рамках моделі регулярного розчину і стандартних термодинамічних функцій, використаних для опису станів бінарних сполук і взаємодії атомів в чотирьохкомпонентних твердих розчинах, були розраховані вищі похідні вільної енергії гомогенного твердого розчину $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ зі змішанням в двох підгратках з третьою по восьму похідну включно. Аналітичні вирази для похідних, чисельні розрахунки і визначення нульових контурів похідних проводилися на основі диференціального топологічного підходу з використанням системи комп'ютерної математики Maxima. У чотиривимірному концентраційному просторі були розраховані перетини фазової діаграми твердого розчину $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$, критичні простори і простори співіснування фаз для різних температур. Результати розрахунків вказують на можливість формування областей співіснування фаз другого порядку в твердих розчинах $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$, що ні суперечить існуючим експериментальним даним.

Ключові слова: диференційний топологічний підхід, тверді розчини, простору співіснування фаз, багатоконпонентні системи, матричні похідні

CALCULATION OF THE COEXISTENCE SPACES IN THE SYSTEM $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$

A.I. Kazakov, L.T. Kvatashidze, G.V. Shapovalov

Odesa National Polytechnic University,
1 Shevchenko Str., Odesa, 65044, Ukraine; e-mail: anatkaz@mail.ru

The higher derivatives of the free energy in $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ solid alloys were calculated with the regular solution model approximation using standard thermodynamic functions of the binaries to describe the interatomic interaction in multi-component alloys. The model of the homogeneous solid solution with mixing in two sublattices was used. Derivatives of the third to eighth order were obtained. The analytical expressions for the derivatives, numerical calculation and determination of the zero contours of higher derivatives on the basis of differential topological approach were obtained using the system of computer mathematics Maxima. The cross sections of the phase diagram of a solid solutions $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$, the critical space and space for coexistence of phases in the four-components space for different temperatures were calculated. The results obtained indicate the possibility of the formation of the coexistence spaces of the second order in the $In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y}$ alloys. Such results do not contradict the available experimental data.

Keywords: differential topological approach, the solid solution phase coexistence space, multi-component systems, matrix derivatives.