

КОМПЬЮТЕРНЫЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СЕТИ И СИСТЕМЫ

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 004.94:621.315.592

А.И. Казаков, д-р техн. наук, проф.,
Е.А. Давлетов, магистр,
Одес. нац. политехн. ун-т

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИНОДАЛЬНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В НЕСТАБИЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_3B_5

А.И. Казаков, Е.А. Давлетов. Комп'ютерне моделювання спинодального упорядкування в нестабільних твердих розчинах на основі з'єднань типу A_3B_5 . Запропоновано методику визначення повних третьої та четвертої похідних вільної енергії чотирьохкомпонентних твердих розчинів. Розраховані нульові контури другої, третьої та четвертої похідної вільної енергії на перетинах існування твердих розчинів діаграми стану системи як для однорідних твердих розчинів, так і для твердих розчинів з періодичною модуляцією складу. Проведений аналіз отриманих результатів моделювання дозволяє припустити можливість утворення областей співіснування фаз з різними параметрами модуляції складу твердих розчинів $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$, що не суперечить наявним експериментальним даним, де спостерігалася складна модуляція складу твердого розчину.

А.И. Казаков, Е.А. Давлетов. Компьютерное моделирование спинодального упорядочения в нестабильных твердых растворах на основе соединений типа A_3B_5 . Предложена методика определения полных третьей и четвертой производных свободной энергии четырехкомпонентных твердых растворов. Рассчитаны нулевые контуры второй, третьей и четвертой производной свободной энергии на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния системы как для однородных твердых растворов, так и для твердых растворов с периодической модуляцией состава. Проведенный анализ полученных результатов моделирования позволяет предположить возможность образования областей сосуществования фаз с разными параметрами модуляции состава твердых растворов $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$, что не противоречит имеющимся экспериментальным данным, где наблюдалась сложная модуляция состава твердого раствора.

A.I. Kazakov, E.A. Davletov. Computer simulation for spinodal ordering in the Unstable solid solutions of the A_3B_5 type. A method of calculating of the full third and fourth derivatives of the free energy for four-components solid solutions was proposed. Zero contours of second, third and fourth derivatives of free energy of system for homogeneous solid solutions and for solid solutions with periodic modulation of composition have been designed. The analysis of the simulation results obtained allows to admit an opportunity of formation of areas of coexistence of phases with various parameters of modulation of composition for the $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ solid solutions. This simulation results does not contradict the existing experimental data where complex modulation of structure of solid solution was observed.

Прогресс современной микро- и нанoeлектроники в значительной мере определяется применением новых многокомпонентных полупроводниковых материалов, позволяющих использовать принципы самоорганизации для создания упорядоченных наноструктур. Результаты экспериментальных исследований свойств получаемых материалов показали, что в определен-

ных интервалах температур и составов однородные твердые растворы полупроводников на основе соединений типа A_3B_5 оказываются неустойчивыми и трансформируются в периодические структуры с модулированным составом, т.е. происходит спиноподальное упорядочение состава твердого раствора и этот процесс может быть энергетически более выгодным, чем распад на отдельные сосуществующие фазы [1]. Изучение подобной термодинамической неустойчивости гомогенных твердых растворов позволяет предположить, что это явление может быть использовано для получения спонтанно образующихся периодических наноструктур.

Обычно анализ устойчивости многокомпонентных систем проводят с использованием термодинамической теории стабильности Гиббса-Дюгема [2], что позволяет определить положение нестабильных областей на соответствующей фазовой диаграмме [3]. Однако результаты подобного компьютерного моделирования недостаточны для рассмотрения критических явлений, имеющих место в нестабильных фазах, таких как разрыв взаимной растворимости, спиноподальный распад твердых растворов, возникновение периодических структур. В подобных случаях необходим расчет многомерных фазовых диаграмм, учитывающий возможность существования бифуркационных пространств, критических пространств и пространств сосуществования различных порядков.

При термодинамическом описании фазовых переходов уравнение состояния вещества задает некоторое m -мерное многообразие в соответствующем пространстве. Было показано, что теорию катастроф в случае использования одного параметра порядка можно рассматривать как обобщенную форму теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау для оценки особенностей потенциальной функции самоорганизующейся системы [4]. Однако для описания возможных фазовых переходов в многокомпонентных системах необходимо использование подходов, позволяющих анализировать особенности потенциальных функций нескольких параметров порядка.

Целью работы является компьютерное моделирование возможных критических явлений в однородных и неоднородных четырехкомпонентных твердых растворах соединений типа A_3B_5 с использованием элементов теории катастроф [4]. Для определения расположения критических пространств в фазовом пространстве проводят исследование высших производных свободной энергии системы по некоторому параметру порядка.

Пространство сосуществования фаз возникает, когда одно стабильное состояние сосуществует с другим стабильным состоянием. Появление подобного пространства есть фазовый переход первого рода, определяемый принципом Максвелла, когда два (или более) глобальных минимума потенциальной функции имеют одинаковую глубину.

Анализ условий стабильности многокомпонентных фаз и появления особенностей возможен на основе рассмотрения высших производных свободной энергии системы G по параметрам порядка x_i . При использовании одного параметра порядка условие существования границы бифуркационного подпространства, где фаза становится нестабильной, имеет вид [5]

$$\partial G / \partial x = \partial^2 G / \partial x^2 = 0; \quad \partial^3 G / \partial x^3 > 0. \quad (1)$$

Условие существования критического пространства порядка 2 имеет вид

$$\partial G / \partial x = \partial^2 G / \partial x^2 = \partial^3 G / \partial x^3 = 0; \quad \partial^4 G / \partial x^4 > 0. \quad (2)$$

Анализ шестой и восьмой производной свободной энергии системы дает возможность определения критических пространств порядка 3 и 4, соответственно.

Обобщение условия (1) на случай m -мерного концентрационного пространства приводит к критерию устойчивости по отношению к диффузии Пригожина и Дефея [2]

$$\sum_i^m \sum_j^m \mu_{ij} \delta \Psi_i \delta \Psi_j > 0, \quad (3)$$

$$\mu_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial m_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial m_i}, \quad (4)$$

где $\delta \Psi_i, \delta \Psi_j$ — степень полноты перехода i -го и j -го компонентов из одной части объема системы в другую, соответственно;

m_i, m_j — мольная доля i -го и j -го компонентов, соответственно;

μ_i, μ_j — химический потенциал i -го и j -го компонентов, соответственно.

Использование этого критерия для анализа термодинамической стабильности четырехкомпонентных твердых растворов возможно путем определения нулевого контура детерминанта матрицы вторых производных свободной энергии [3] либо путем определения спектра собственных значений этой матрицы [6]. В последнем случае можно получить оценки количества и направлений периодически концентрационных волн составов в нестабильной области. При проведении подобного моделирования возможно использование различных термодинамических моделей для определения свободной энергии системы. Четырехкомпонентные твердые растворы со смещением атомов как в катионной, так и в анионной подрешетках вида $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ можно представить в виде смеси четырех гипотетических бинарных соединений с концентрациями X_{ij} . Соответственно свободная энергия такого твердого раствора будет представлять функцию четырех концентрационных параметров $G = G(X_{AC}, X_{BC}, X_{AD}, X_{BD})$, а матрица вторых производных по этим параметрам, в соответствии с (4), будет иметь размерность 4×4 . Использовалось предположение о случайном распределении разнородных атомов по узлам соответствующих подрешеток. В этом случае выражения для концентраций бинарных компонентов, записанных через концентрационные параметры x и y , имеют вид [3]

$$X_{AC} = (1-x)(1-y); \quad X_{AD} = (1-x)y; \quad X_{BC} = x(1-y); \quad X_{BD} = xy. \quad (5)$$

Определить высшие производные в рассматриваемом случае для анализа возможности существования критических подпространств с использованием условий типа (2), можно следующим образом. Для получения третьей производной функции m аргументов необходимо получить произведения Кронекера матрицы вторых производных свободной энергии на операторы дифференцирования по соответствующим аргументам, что приведет к получению блочной матрицы, содержащей m блоков размером $m \times m$ [7]. Далее, получение полной матрицы третьей производной производится с использованием метода прямых сумм [8], а получение производных свободной энергии многокомпонентной системы более высокого порядка — также с использованием данного алгоритма.

Дальнейшее развитие методов моделирования, основанных на анализе спектра собственных значений матрицы вторых производных свободной энергии, требует определения параметров процесса массопереноса в нестабильных фазах, что представляет значительные экспериментальные трудности. Поскольку теория спинодального упорядочения [1] основана на гипотезе о существовании концентрационных волн в твердой фазе, то можно использовать другой подход, основанный на моделировании стабильности неомогенного твердого раствора, с учетом конкретной периодической неоднородности. Рассмотрим случай присутствия в структуре четверного твердого раствора синусоидальной волны концентрации. В этом случае свободную энергию многокомпонентного твердого раствора можно представить как сумму свободной энергии гомогенного твердого раствора и дополнительной свободной энергии вследствие существования периодического изменения состава твердой фазы.

При рассмотрении модулированных структур на основе синусоидальных волн концентрации состава усредненная упругая энергия твердого раствора не зависит от длины концентрационной волны и может быть записана в виде [9]

$$G_{\text{упр.}} = 0,5 A^2 \eta^2 V_m Y; \quad (6)$$

где $A = x_m - x_0$ — амплитуда синусоидальной концентрационной волны;

$\eta = (a_m - a_0)/a_0$ — линейное расширение кристалла вследствие изменения состава твердого раствора;

a_m, a_0 — параметр кристаллической решетки фазы с максимально измененным и средним составом, соответственно;

V_m — мольный объем;

Y — коэффициент упругой анизотропии.

В рассматриваемом случае коэффициент Y является функцией кристаллографического направления волны концентрации и для направления $[100]$ может быть записан как [10]

$$Y[100] = \left(C_{11} + C_{12} + 4C_{44} - 2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}} \right), \quad (7)$$

где C_{11}, C_{12}, C_{44} — упругие постоянные кубического кристалла.

Для определения параметров решеток a , упругих постоянных C_{ij} и молярного объема V_m четырехкомпонентного твердого раствора на основе данных для бинарных соединений использовались соотношения, аналогичные закону Вегарда [10].

Для анализа критических явлений в нестабильных твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ были определены вторая, третья и четвертая производные свободной энергии Гиббса по четырем концентрационным параметрам X_{ij} как для гомогенного твердого раствора, так и для твердого раствора, содержащего синусоидальную волну концентрации состава. Получение аналитических выражений для элементов матриц производных проводилось путем символического дифференцирования в системе компьютерной математики *Mathima* [11]. Использованы элементы матрицы вторых производных свободной энергии, обусловленной эффектами смещения, по концентрациям X_{ij} , полученные с использованием модели регулярного раствора [3]. Элементы матрицы вторых производных упругой энергии твердого раствора, выражение для которой включало параметры модуляции состава путем учета выражений (6)...(7), получены путем символического дифференцирования выражений по соответствующим концентрациям бинарных компонентов твердого раствора. Далее с помощью компьютерной системы *Mathima* проводилось определение

полных третьей и четвертой символических производных свободной энергии четырехкомпонентного твердого раствора с использованием предложенного алгоритма как с учетом упругой энергии, так и для гомогенной твердой фазы. Затем с помощью системы *Mathima* проводилось численное определение нулевых контуров матриц вторых, третьих и четвертых производных свободной энергии на соответствующих сечениях диаграмм состояния системы. Термодинамические параметры и кристаллофизические данные, использованные в расчетах, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Параметры взаимодействия в твердой фазе для квазибинарных систем.

Квазибинарная система	Параметр взаимодействия α_{ij-jk}^s , Дж/моль, [12]
GaP-InP	14665
GaAs-InAs	12570
GaP-GaAs	1676
InP-InAs	1676

Таблица 2

Кристаллофизические параметры бинарных систем.

Бинарная система	Параметр решетки a , Å [10]	Упругие постоянные [10], дин/см ²			Молярный объем $V_m \cdot 10^{-6}$, м ³ /моль
		$C_{11} \cdot 10^{-11}$,	$C_{12} \cdot 10^{-11}$,	$C_{44} \cdot 10^{-11}$,	
InP	5,8688	10,22	5,76	4,60	15,251
InAs	6,0584	8,65	4,85	3,96	16,74
GaAs	5,6532	11,88	5,38	5,94	12,1913
GaP	5,4512	14,12	6,253	7,047	13,58

Рассчитаны нулевые контура полных второй, третьей и четвертой производных свободной энергии системы для однородного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ для сечения существования твердых растворов диаграммы состояния In-Ga-As-P для температур в диапазоне 673...873 К. Также были определены нулевые контура производных свободной энергии для случая, когда в структуре твердого раствора присутствовала синусоидальная плоская волна концентрации состава. Учет вклада упругой свободной энергии проводился для различных значений параметров периодического изменения состава, таких как температура, величина амплитуды волны модуляции состава и направления волны модуляции в концентрационном пространстве Гиббса. Исследовался случай периодического изменения состава твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ в кристаллографическом направлении [100].

На рисунках 1...3 представлены полученные результаты расчета положения нулевых контуров второй, третьей и четвертой производных свободной энергии Гиббса по концентрацион-

ным параметрам, обозначенные II, III и IV, соответственно. Здесь же показаны линии изопериодных составов к подложкам из GaAs и InP и экспериментальные составы эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, в которых наблюдалось формирование модулируемых структур, полученных с помощью жидкофазной эпитаксии на подложках из InP [13, 14] и из GaAs [15, 16]. В этих работах описаны случаи как простой одномерной модуляции [13, 15], так и сложной модуляции состава, таких как наличие двух различных длин концентрационных волн в различных кристаллографических направлениях [14], что рассматривается как промежуточный случай между одно- и трехмерной модуляцией, и формирование системы чередующихся доменов твердого раствора двух различных составов [16]. Направление периодической модуляции состава негомогенных твердых растворов в пространстве концентраций указаны стрелками. Приведены результаты расчетов для температуры 773 К и амплитуды модуляции 0,1.

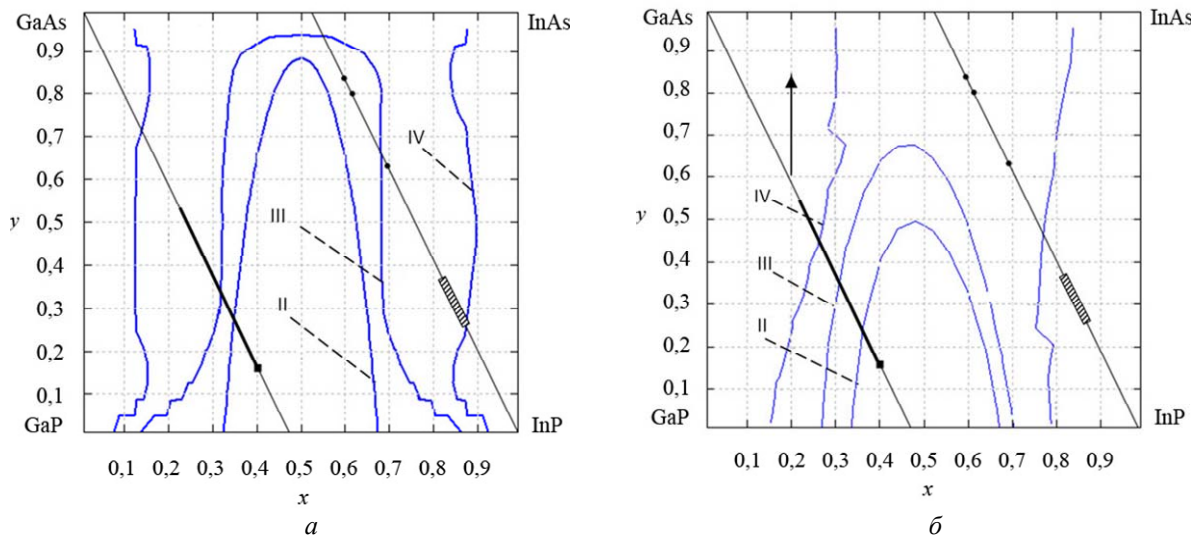


Рис. 1. Сечения существования твердых растворов диаграммы состояний системы In-Ga-As-P.; экспериментальные данные: • [13], ▨ [14], ■ [15], — [16] для случаев гомогенного твердого раствора (а) и негомогенного твердого раствора с периодической модуляцией (б)

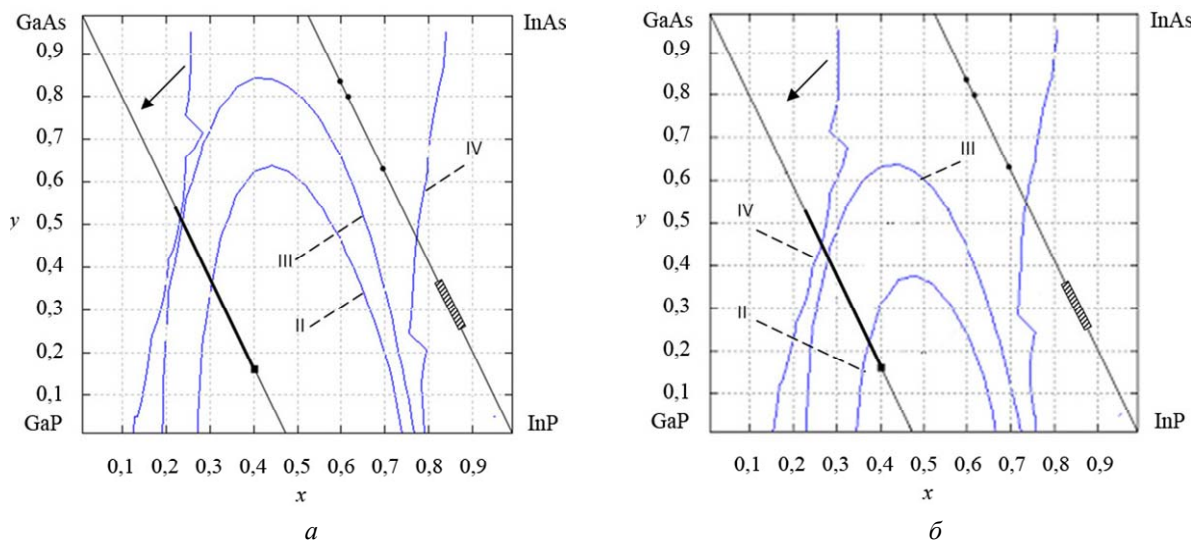


Рис. 2. Сечения существования твердых растворов диаграммы состояний системы In-Ga-As-P. Случай негомогенного твердого раствора с периодической модуляцией состава при температурах: 673 (а) и 773 К (б). Экспериментальные данные: • [13], ▨ [14], ■ [15], — [16]

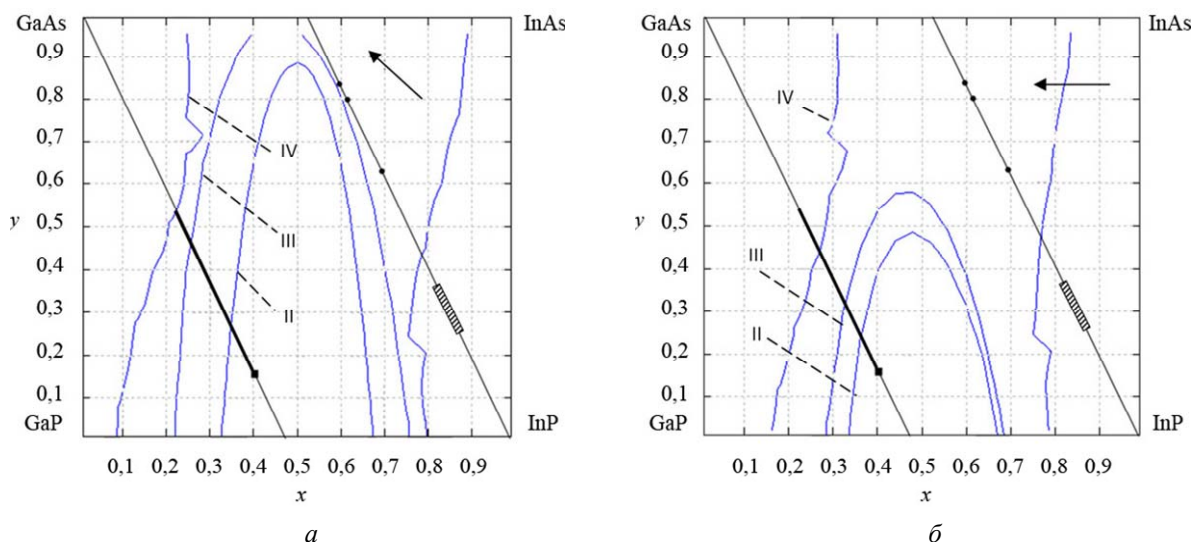


Рис. 3. Сечения существования твердых растворов диаграммы состояний системы In-Ga-As-P. Негомогенный твердый раствор с периодической модуляцией состава в различных направлениях концентрационного пространства (а и б); экспериментальные данные: • [13], ■ [15], — [16]

Особенностью полученных нулевых контуров для производных свободной энергии по концентрациям компонентов для твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ является то, что нулевой контур второй производной охватывает область, где значение второй производной меньше нуля, нулевой контур третьей производной охватывает область, где значение положительное, и нулевой контур четвертой производной охватывает область значений больше нуля. Исходя из условия существования пространства сосуществования порядка два (2), можно предположить, что в области, где значение четвертой производной положительное, возможно сосуществование двух фаз, которые могут отличаться параметрами модуляции состава твердого раствора. Полученные результаты моделирования (рис. 1, а) не противоречат экспериментальным данным, где наблюдалась сложная модуляция состава твердого раствора [14, 16].

На рисунке 2 представлены результаты моделирования положения нулевых контуров высших производных свободной энергии для твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ при различных температурах. Они показывают, что изменение температуры влияет на размеры областей составов, которые охватываются нулевыми контурами второй, третьей и четвертой производной.

Как видно из данных, представленных на рисунке 3, положения нулевых контуров высших производных для негомогенного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ существенно зависят от направления модуляции состава в концентрационном пространстве Гиббса. Также результаты компьютерного моделирования показали определенную зависимость положения нулевого контура для второй, третьей и четвертой производной от амплитуды модуляции состава твердого раствора. Уменьшение амплитуды модуляции состава приводит к увеличению областей, которые охватываются нулевыми контурами производных.

Результаты проведенного численного анализа показали, что учет энергии упругих напряжений из-за периодического изменения состава изучаемых твердых растворов приводит к уменьшению области нестабильных составов на соответствующих сечениях диаграмм состояния по сравнению с результатами расчета нулевых контуров производных свободной энергии гомогенного твердого раствора. Таким образом, свободная упругая энергия, обусловленная наличием структуры с периодическим изменением состава в кристаллической решетке многокомпонентного твердого раствора, может приводить к эффекту стабилизации спинодального упорядочения в нестабильной твердой фазе.

Анализируя положения нулевого контура третьей производной относительно нулевого контура второй производной, и принимая во внимание знак третьей производной в области, ограниченной нулевым контуром, в соответствии с условием существования границы бифурка-

ционного пространства (1), можно сделать вывод, что в области составов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, ограниченных нулевым контуром третьей производной, может иметь место спинодальное упорядочение, что соответствует наблюдаемым экспериментальным данным [13...16].

Таким образом, использование анализа высших производных свободной энергии многокомпонентных систем позволяет оценить возможность существования бифуркационных пространств и пространств сосуществования фаз при построении диаграмм состояния многокомпонентных систем.

Литература

1. De Fontaine, D. Spinodal and equilibrium reactions / D. De Fontaine // *Physica. B.* — 1981. — Vol. 103 B. — P. 57 — 66.
2. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И.Пригожин, Р.Дефей. — Новосибирск: Наука, 1966. — 357 с.
3. Kazakov, A. Computer simulation for stability of quaternary solid solutions / A. Kazakov, I. Kishmar // *J. Crystal Growth.* — 1991. — Vol. 110. — P. 803 — 814.
4. Маленецкий, Г.Г. Математические основы синергетики: хаос, структуры, вычислительный эксперимент / Г.Г. Маленецкий. — М.: ЛКИ, 2007. — 312 с.
5. 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.
6. Казаков, А.И. Компьютерное моделирование явлений самоорганизации в твердых растворах $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{As}_{(1-y)}\text{P}_{(y)}$ / А.И. Казаков, М.А. Степанов // *Тр. Одес. политехн. ун-та.* — Одесса, 2003. — Вып. 1(19) — С. 161 — 165.
7. Traat, I. Matrix calculus for multivariate distributions / I. Traat // *Уч. зап. Тарт. гос. ун-та.* — 1986. — Вып. 733. — С. 64 — 85.
8. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. — М.: Наука, 1974. — 832 с.
9. Cahn, J. On spinodal decomposition / J. Cahn // *Acta Met.* — 1961. — Vol. 9. — P. 795 — 801.
10. Kazakov, A. Stability analysis of quaternary alloys including the lattice mismatch strain energy / A. Kazakov, I. Kishmar // *J. Crystal Growth.* — 1992. — Vol. 125. — P. 509 — 518.
11. Система компьютерной алгебры Maxima [Электронный ресурс]. — <http://maxima.sourceforge.net/ru>. — 05.11.2009.
12. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А.И. Казаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко и др. — М.: Металлургия, 1987. — 136 с.
13. Composition modulation in liquid phase epitaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ layers lattice matched to InP substrates / P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois // *Appl. Phys. Lett.* — 1982. — Vol. 40. — P. 951 — 963.
14. Spinodal decomposition in InGaAsP epitaxial layers / S. Mahajan, B.V. Dutt, H. Temkin, and others // *J. Crystal Growth.* — 1984. — Vol. 68, № 2. — P. 589 — 595.
15. Electron microscope study of modulated structures and heterointerfaces in LPE-grown GaInAsP layers lattice matched on GaAs / N. Kuwano, K. Funuka, K. Oki and others // *J. Crystal Growth.* — 1989. — Vol. 98. — P. 82 — 89.
16. Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP-структуры с модулированным составом / Н.А. Берг, Л.С. Вавилова, И.П. Ипатова и др. // *Физика и техника полупроводников.* — 1999. — Т. 3, № 5. — С. 544 — 548.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 15 мая 2010 г.