

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Проблемы получения и исследования структурированных функциональных материалов микроэлектроники, имеющих оптимальные свойства для реализации практических задач, являются актуальными в настоящее время. При определенных условиях в многокомпонентных твердых растворах полупроводников возможно формирование периодических пространственных структур. Для твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ были определены матрицы высших производных свободной энергии Гиббса со второй по восьмую включительно, что позволило рассчитать сечения пространств сосуществования фаз различных порядков, был проведен анализ полученных результатов моделирования.

Ключевые слова: микроэлектроника, периодические пространственные структуры.

В современной микро- и нанозлектронике большое внимание уделяется возможностям получения периодических упорядоченных структур на основе многокомпонентных полупроводниковых материалов. Многокомпонентные полупроводниковые материалы на основе соединений типа A_2B_6 перспективны для современной оптоэлектроники, так как позволяют создавать устройства, работающие в широком спектральном диапазоне - от инфракрасного до ультрафиолетового. Однако в многокомпонентных твердых фазах возможна утрата термодинамической стабильности по отношению к флуктуациям состава, что приводит к появлению метастабильных или нестабильных состояний многокомпонентных твердых растворов. Появление критических явлений в нестабильных твердых фазах, приводит к деградации свойств оптоэлектронных приборов.

Твердые растворы на основе $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ являются перспективным материалом для изготовления инфракрасных фотоприемников, чувствительных в диапазоне длин волн 1-20 мкм [1] для оснащения автоматизированных систем и различных приборов. Несмотря на достигнутый прогресс в технологии этого материала и его успешное использование остается немало открытых вопросов, относящихся к термодинамическим свойствам этого твердого раствора. Из-за высокой подвижности компонентов и дефектов сплава главной проблемой при выращивании, обработке и использовании фотоприемников на основе $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ является его термодинамическая стабильность.

Современные методы компьютерного моделирования, привлеченные для анализа процессов возникновения самоорганизованно образующихся упорядоченных структур, позволяют рассчитать многомерные фазовые диаграммы, учитывающие возможность существования бифуркационных пространств, критических пространств и пространств сосуществования фаз различных порядков. Анализ особенностей потенциальных функций нескольких параметров порядка, входящих в выражение свободной энергии рассматриваемой системы, основанный на термодинамическом подходе к описанию фазовых переходов в многокомпонентных системах, позволяет использовать теорию катастроф для самоорганизующихся систем, рассматривая ее как обобщенную форму теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау [2].

Для построения уравнения состояния системы формируется некоторое n -мерное многообразие в соответствующем пространстве. При этом пространства сосуществования фаз возникают тогда, когда одно стабильное состояние системы сосуществует с другим стабильным состоянием. По принципу Максвелла процесс возникновения такого пространства является фазовым переходом первого рода, для которого характерны наличие двух или несколько глобальных минимумов анализируемой потенциальной функции с одинаковой глубиной. При определенных условиях внутри изучаемого фазового

пространства могут возникать бифуркационные подпространства, в которых стабильность фазы нарушается. В тех областях, где две различные фазы становятся идентичными, могут возникать пространства сосуществования фаз второго порядка. Пространства сосуществования фаз порядка три и четыре образуются соответственно при наличии трех или четырех идентичных фаз.

Целью работы является расчет высших производных свободной энергии Гиббса нескольких параметров порядка со второй по восьмую включительно на основе метода матрично-векторного дифференцирования многомерных систем [2, 3] в рамках термодинамического моделирования для четырехкомпонентного твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, позволяющий предположить возникновение в рассматриваемом растворе критических пространств порядка два, три и четыре. Расчеты проводились в рамках модели регулярного раствора с учетом смещения атомов в двух подрешётках [4].

Анализ четырехкомпонентного твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, как системы с предполагаемым существованием многих фаз, был проведен на основе обобщения условий существования стабильных фаз [2] для случая концентрационного пространства с размерностью четыре, что позволило проверить возможность возникновения в рассматриваемом твердом растворе пространств сосуществования фаз.

Свободная энергия Гиббса исследуемого твердого раствора рассматривалась в рамках используемой в работе модели как смесь четырёх гипотетических бинарных соединений:

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

где X_{ij} - концентрации бинарных компонентов. Если предположить, что разнородные атомы по узлам соответствующих подрешеток распределяются случайным образом, выражения для концентраций бинарных компонентов принимают вид [3]:

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

где x и y - концентрационные параметры.

С целью анализа рассматриваемого сплава на вероятность возникновения критических пространств и пространств сосуществования фаз были получены и исследованы аналитические выражения для высших производных свободной энергии системы по параметрам порядка x_i . Высшие производные с третьей по восьмую включительно для энергии Гиббса твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ по концентрационным параметрам были рассчитаны с использованием методов матрично-векторного дифференцирования многомерных систем. Для получения матриц высших производных применялся метод прямых сумм [4, 5].

Алгоритм расчета высших производных свободной энергии состоял из последовательных вычислений компонентов производных порядка n по соответствующим концентрациям, составления матриц компонентов производных, расчета их определителей и построения нулевых контуров. Более детально, из полученных в рамках модели регулярного раствора [6] аналитических выражений для вторых производных свободной энергии твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, формировалась матрица размерностью 4x4:

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

где μ_{ij} - вторые производные свободной энергии Гиббса, A_2 – матрица Гессе.

На следующем шаге элементы m_{ij} матрицы A_2 дифференцировались по четырем концентрациям X_{ij} . В результате дифференцирования были получены четыре матрицы $\frac{dA_2}{dX_{i,j}}$ частных производных третьего порядка размером 4×4 , где $i = A, B, j = C, D$. Далее, 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 главной диагонали:

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

Аналогичным образом были получены матрицы полных производных свободной энергии системы высших порядков с четвертой по восьмую включительно и соответствующие им аналитические выражения для детерминантов $\det A_i$, где i – порядок производной. Для получения этих выражений использовалась система компьютерной математики Maxima [7].

Полученные аналитические выражения для детерминантов матриц высших производных свободной энергии были использованы для численных расчетов положения нулевых контуров рассматриваемых производных. Для этого значения концентрационных параметров x и y в диапазоне от 0 до 1 с заданным шагом подставлялись в выражения для детерминантов матриц A_i . Точки, удовлетворяющие условию $\det A_i = 0$, отображались на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния. Далее определялись области, в которых значения соответствующих детерминантов принимали положительные или отрицательные значения. Области с положительными значениями изображались светлым цветом, области с отрицательными значениями детерминантов – более темными.

Исследование полученных положений нулевых контуров высших производных свободной энергии Гиббса на сечении существования диаграммы состояния исследуемой системы дает возможность оценки возникновения стабильных периодических структур в объеме твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$. Для расчета точек, соответствующих пространствам сосуществования фаз порядка два использовалось условие [2]:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{d^2G}{dx^2} = \frac{d^3G}{dx^3} = 0 ; \frac{d^4G}{dx^4} > 0, \quad (6)$$

в соответствии с которым рассматривались полученные нулевые контура детерминантов матриц производных свободной энергии по концентрациям до третьей производной включительно и положительная сигнатура четвертой производной. Точки, образующие пространства сосуществования фаз порядка три, определялись на фазовой диаграмме в соответствии с условием:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{d^2G}{dx^2} = \dots = \frac{d^5G}{dx^5} = 0 ; \frac{d^6G}{dx^6} > 0 \quad (7)$$

Для построения пространств сосуществования фаз порядка четыре использовалось, соответственно, условие:

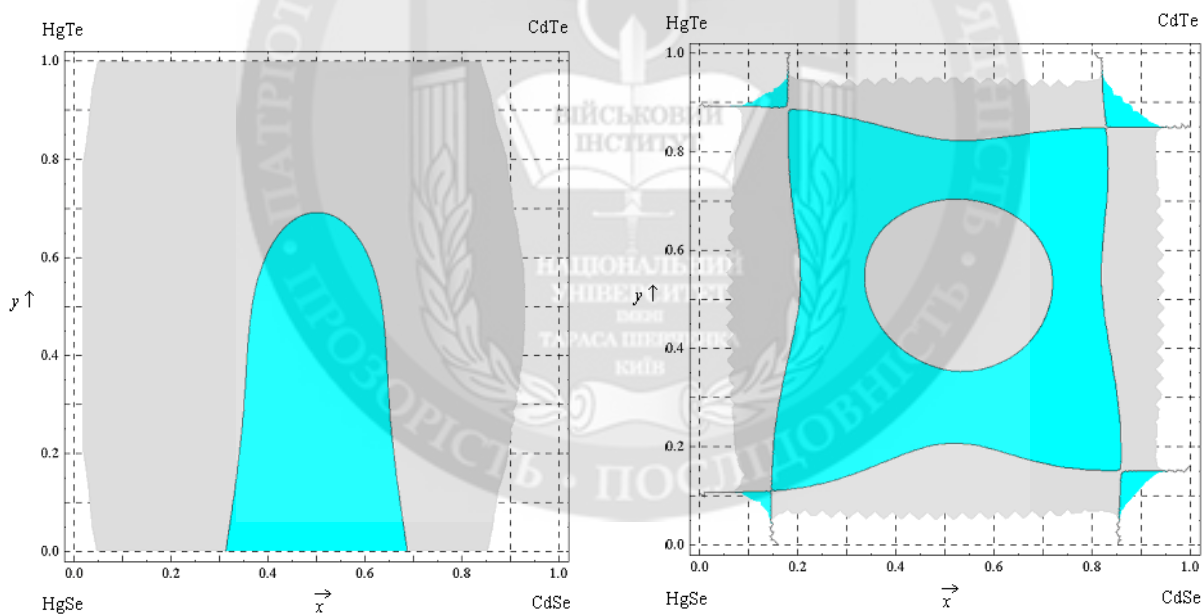
$$\frac{dG}{dx} = \frac{d^2G}{dx^2} = \dots = \frac{d^7G}{dx^7} = 0 ; \frac{d^8G}{dx^8} > 0 \quad (8)$$

На рис. 1-4 представлены рассчитанные положения на сечениях фазовых диаграмм нулевых контуров высших производных свободной энергии Гиббса для твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ по концентрационным параметрам, а также области существования соответствующих производных при температуре 473 К. На диаграмме показаны три области существования производных. Темным цветом отмечены области, в которых производные принимают отрицательные значения, светлым цветом – области, где производные имеют положительные значения и белым – области, где производные не существуют. Термодинамические параметры, использованные в расчетах, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры взаимодействия в твердой фазе для квазибинарных систем

Квазибінарна система	Параметр взаємодії α_{ij-jk}^S , Дж/моль [8]
HgTe-HgSe	2930
CdTe-CdSe	6276
CdTe-HgTe	5858
CdSe-HgSe	9151



а

б

Рис. 1. Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te-Se$. Показаны вторая (а) и третья (б) производные свободной энергии Гиббса при температуре 473 К. Темным цветом отмечены области, в которых производные принимают отрицательные значения, светлым цветом – области, где производные имеют положительные значения и белым – области, где производные не существуют

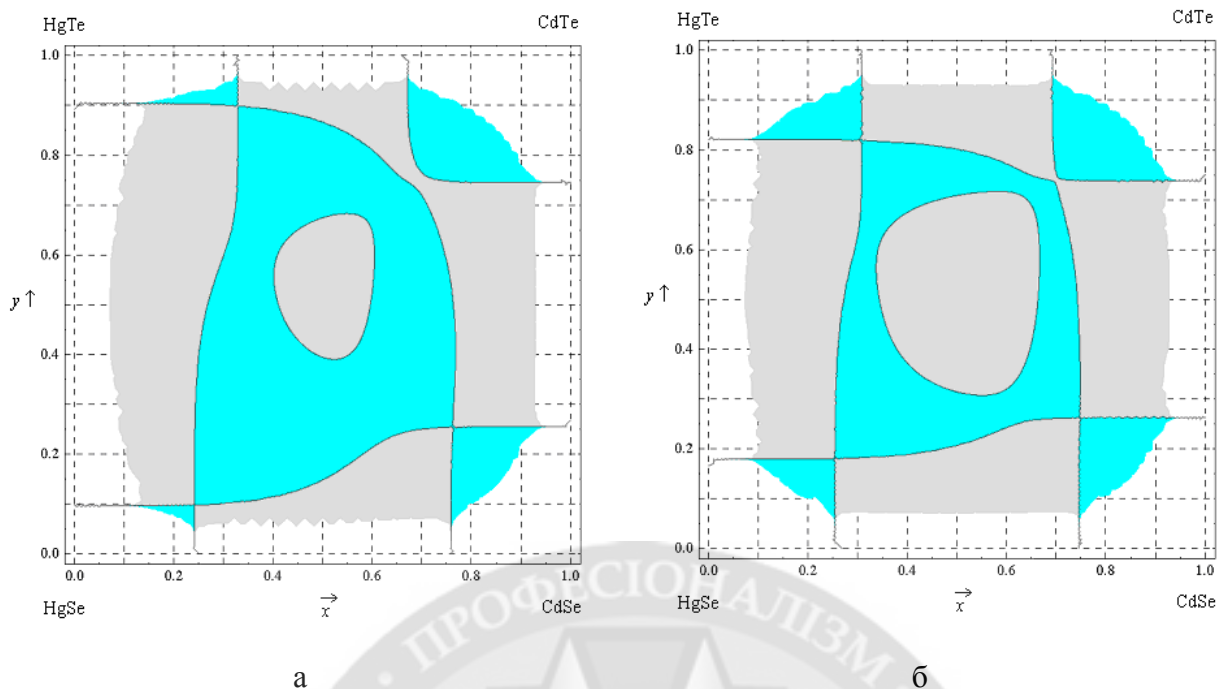


Рис. 2. Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te-Se$. Показаны четвертая (а) и пятая (б) производные свободной энергии Гиббса при температуре 473 К. Темным цветом отмечены области, в которых производные принимают отрицательные значения, светлым цветом – области, где производные имеют положительные значения и белым – области, где производные не существуют

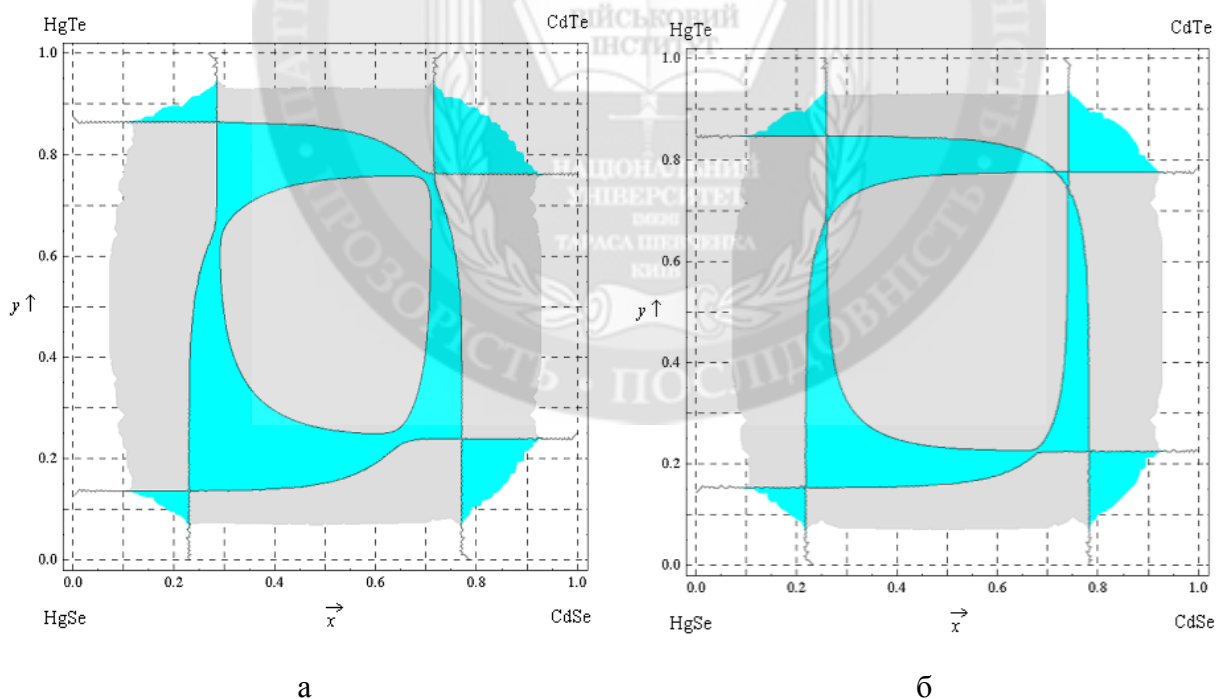


Рис. 3. Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te-Se$. Показаны шестая (а) и седьмая (б) производные свободной энергии Гиббса при температуре 473 К. Темным цветом отмечены области, в которых производные принимают отрицательные значения, светлым цветом – области, где производные имеют положительные значения и белым – области, где производные не существуют

На рис. 4б показаны составы твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, для которых возможно возникновение пространств сосуществования фаз порядка два в соответствии с условием (6), что может привести к возникновению одномерной модуляции состава. На рис. 5а и 5б показаны составы, в которых возможно возникновение пространств сосуществования фаз порядка три и четыре, отвечающие условиям (7) и (8) соответственно.

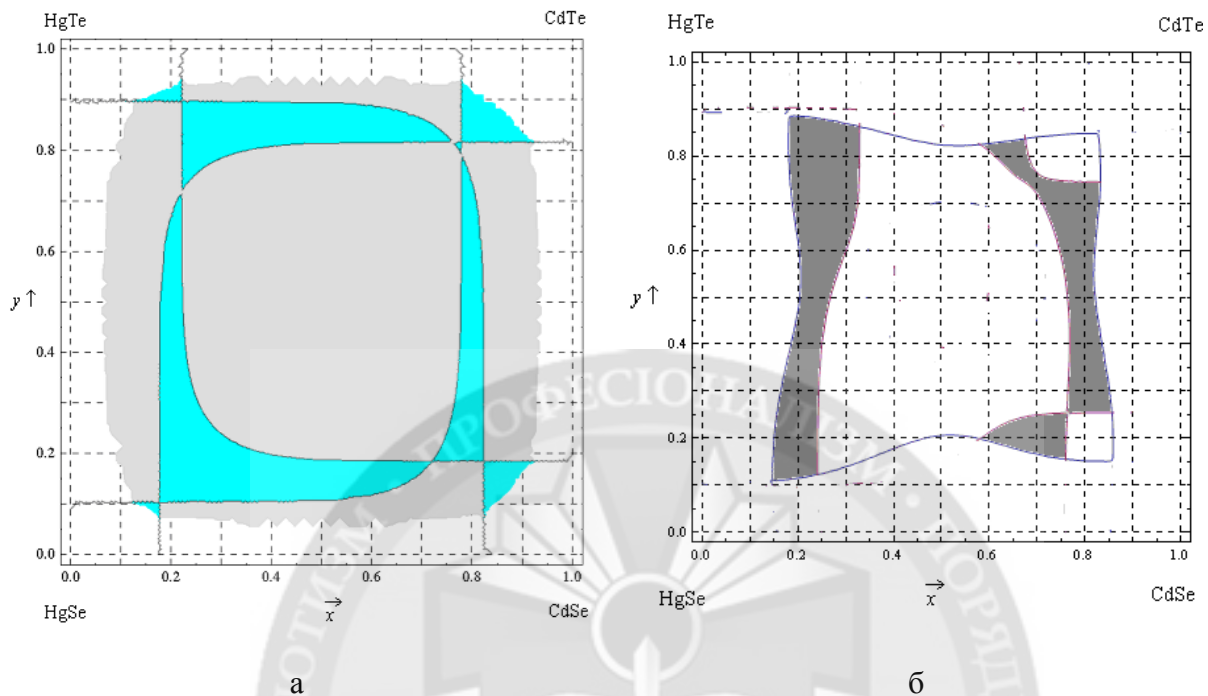


Рис. 4. Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te-Se$. Показана восьмая производная свободной энергии Гиббса (а) и составы твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ (б), в которых могут возникать пространства сосуществования фаз порядка 2 (показаны темным цветом) при температуре 473 К

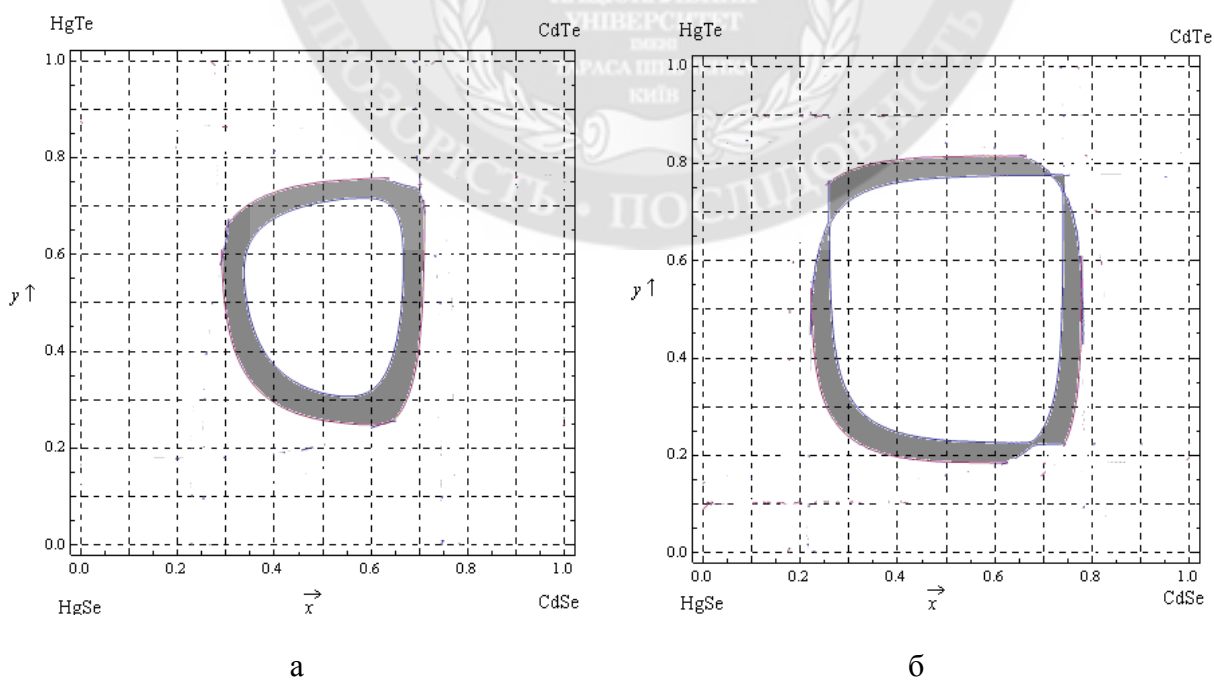


Рис.5. Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы $Cd-Hg-Te-Se$. Темным цветом показаны составы, в которых могут возникать пространства сосуществования фаз порядка 3 (а) и 4 (б) при температуре 473 К

Результаты расчетов показывают, что по мере увеличения порядков производных наблюдается изменения положений нулевых контуров высших производных твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$. Области, где производные принимают положительные и отрицательные значения так же изменяются.

В работе были получены аналитические выражения для полных высших производных свободной энергии твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$, численно определены и построены на соответствующих сечениях диаграммы состояния исследуемой системы положения областей существования производных и их нулевые контура со второй по восьмую производную включительно для температуры 473К. Так же были определены положения областей сосуществования фаз порядка два, три и четыре.

Выводы. Полученные результаты моделирования показывают, что использование модели регулярного раствора для построения выражения свободной энергии Гиббса твердого раствора $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ позволяет проводить оценку положения пространств сосуществования фаз порядка два, три и четыре на фазовых диаграммах. Результаты, полученные в работе, позволяют сделать предположение о возможности образования в твердом растворе $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ модуляции состава различных порядков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Васин А.С., Моделирование диффузионной нестабильности распределения атомов ртути в сплаве кадмий – ртуть – теллур /А.С. Васин, М.И. Василевский. // Физика твердого тела, 2006. – том 48. – вып. 1. – С.36-39.

2. 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. – PP. 3250-3257.

3. Муха, В.С. Анализ многомерных данных: проблемы, состояния, перспективы / В.С.Муха // Доклады БГУИР – 2004 –№1 – С.38-49.

4. 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 –V.43, #11, – PP.1071-1086.

5. Traat, I. Matrix calculus for multivariate distributions / I.Traat // Уч. зап. Тарт. гос. ун-та. – 1986. – Вып.733. – С. 64 – 85.

6. Kazakov, A. Computer simulation for stability of quaternary solid solutions / A.Kazakov, I.Kishmar // J. Crystal Growth. – 1991. – Vol. 110. – PP. 803-814.

7. Система компьютерной алгебры Maxima, [Электронный ресурс]– <http://maxima.sourceforge.net>. – 05.11.2013.

8. Петров Д.К. Компьютерное моделирование термодинамической стабильности четырехкомпонентных негомогенных твердых растворов на основе соединений A_2B_6 / Д. К. Петров, А.И. Казаков. // Труды Одесского политехнического университета, 2008.- 207с.

REFERENCES:

1. Vasin A.S., Modelirovanie diffuzionnoj nestabil'nosti raspredelenija atomov rtuti v splave kadmij – rtut' – tellur /A.S. Vasin, M.I. Vasilevskij. // Fizika tverdogo tela, 2006. – tom 48. – vyp. 1. – S.36-39.

2. 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. – PP. 3250-3257.

3. Muha, V.S. Analiz mnogomernyh dannyh: problemy, sostojanija, perspektivy / V.S.Muha // Doklady BGUIR – 2004 –№1 – С.38-49. 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 –V.43, #11, – PP.1071-1086.

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. – PP. 803-814.

6. Sistema komp'juternoj algebry Maxima, [Jelektronnyj resurs]– <http://maxima.sourceforge.net>. – 05.11.2013.

7. Petrov D.K. Komp'yuternoe modelirovanie termodinamicheskoy stabil'nosti chetyrehkomponentnyh negomogennyh tverdyh rastvorov na osnove soedinenij / D. K. Petrov, A.I. Kazakov. // Trudy Odesskogo politehnicheskogo universiteta, 2008.- 207s.

Рецензент: д.т.н., проф. Мокрицький В.А. Інститут інформаційної безпеки, радіоелектроніки та телекомунікацій, Одеський національний політехнічний університет

д.т.н., проф. Казаков А.І., Шаповалов Г.В., Краева О.О.
**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КРИТИЧНИХ ЯВИЩ
У ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ**

Проблеми отримання та дослідження структурованих функціональних матеріалів мікроелектроніки, що мають оптимальні властивості для реалізації практичних задач, є актуальними в даний час. При певних умовах в багатокомпонентних твердих розчинах напівпровідників можливе формування періодичних просторових структур. Для твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ були визначені матриці вищих похідних вільної енергії Гіббса з другої по восьму включно, що дозволило розрахувати перетини просторів співіснування фаз різних порядків, був проведений аналіз отриманих результатів моделювання.

Ключові слова: мікроелектроніка, періодичні просторові структури.

Prof. Kazakov A.I., Shapovalov G.V., Kraeva A.A.
**MATHEMATICAL MODELING OF THE CRITICAL PHENOMENA IN FUNCTIONAL
MATERIALS MICROELECTRONICS**

The problems of obtaining and investigating of microelectronics structured functional materials with optimal properties for practical tasks are relevant today. The formation of periodic spaces structures in multicomponent solid solutions of semiconductors under certain conditions are possible. Matrix higher derivatives of the Gibbs free energy from the second to the eighth inclusive of solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te_ySe_{1-y}$ have been defined. The cross sections of spaces of coexistence phases of different orders as a result, have been calculated. The analysis of the simulation results was done.

Keywords: microelectronics, periodic spatial structures.