

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

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

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

Эпитаксиальные слои полупроводниковых твердых растворов, выращенные в нестабильных областях, демонстрируют для определенных температур и составов тенденцию к формированию структур с периодическим распределением состава. Рассмотрена методика компьютерного моделирования процесса формирования критических пространств в сложных многокомпонентных системах на основе использования дифференциального топологического подхода. Предложен метод определения полных производных свободной энергии четверных твердых растворов со смешением в двух подрешетках с третьей по восьмую включительно с использованием модели регулярного раствора и стандартных термодинамических функций для бинарных соединений для описания взаимодействия атомов в многокомпонентных твердых растворах. Символьное дифференцирование и численные расчеты производных проводились с использованием системы компьютерной математики *Mathima*. Рассчитаны сечения фазовой диаграммы  $In-Ga-As-P$ , критические пространства и пространства сосуществования фаз в четырехмерном пространстве для различных температур. Полученные результаты моделирования показывают возможность формирования областей сосуществования фаз различных порядков в твердых растворах  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , что не противоречит имеющимся экспериментальным данным, где наблюдалась пространственная модуляция состава твердого раствора.

**Ключевые слова:** пространства сосуществования фаз, упорядоченные фазы, многокомпонентные системы, матричные производные.

## Введение

В настоящее время значительный интерес вызывают новые функциональные материалы электронной техники. Определенный прогресс достигнут не только в создании и исследовании таких материалов, но и в понимании проблемы самоорганизованного образования упорядоченных структур для современной микро- и наноэлектроники. Изучение этих явлений имеет важное значение, прежде всего, для современных технологий микроструктур и нанообъектов. Это, в первую очередь, многокомпонентные полупроводниковые твердые растворы с неоднородным распределением концентраций компонентов, такие как периодические структуры, сверхрешетки, системы «квантовых точек» и т.д. [1]. Для анализа процессов получения самоорганизовано образующихся упорядоченных наноструктур возможно использование компьютерного моделирования на основе термодинамических подходов. В подобных случаях необходим расчет многомерных фазовых диаграмм,

учитывающий возможность существования бифуркационных пространств, критических пространств и пространств сосуществования фаз различных порядков.

При термодинамическом описании фазовых переходов уравнение состояния вещества задает некоторое  $m$ -мерное многообразие в соответствующем пространстве. Для оценки особенностей потенциальной функции самоорганизующейся системы в случае использования одного параметра порядка можно использовать теорию катастроф, рассматривая ее как обобщенную форму теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау [2]. Однако для оценки составов сосуществующих фаз и описания возможных фазовых переходов в многокомпонентных системах необходимо использование подходов, позволяющих анализировать особенности потенциальных функций нескольких параметров порядка.

## Цель работы

Целью работы является разработка методов расчета и анализа высших производных потенциальных функций нескольких параметров порядка в рамках термодинамического моделирования фазовых равновесий в четырехкомпонентных твердых растворах на основе положений теории бифуркаций и теории катастроф.

В качестве объекта исследования были выбраны четырёхкомпонентные твёрдые растворы со смешением атомов в двух подрешётках вида  $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ . Основываясь на дифференциальном топологическом подходе, основные принципы которого изложены в работе [2], можно построить модели процесса формирования критических пространств и пространств сосуществования фаз в многокомпонентных и многофазных системах. 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. В некоторых точках изучаемого пространства стабильная фаза может становиться нестабильной, образуя бифуркационное подпространство. Две фазы в некоторой области могут быть идентичными при некоторых значениях параметра порядка, образуя критическое пространство порядка 2. При наличии трех или четырех идентичных фаз образуются критические пространства порядка 3 или 4 соответственно. Условие существования стабильных фаз в этом случае имеют вид [2]:

$$\frac{dG}{dx} = 0; \quad \frac{d^2G}{dx^2} > 0. \quad (1)$$

Область нестабильности или бифуркационное пространство:

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

Условие существования критического пространства второго порядка:

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

Условие существования критического пространства третьего порядка:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{d^2G}{dx^2} = \dots = \frac{d^5G}{dx^5} = 0; \quad \frac{d^6G}{dx^6} > 0. \quad (4)$$

Условие существования критического пространства четвертого порядка:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{d^2G}{dx^2} = \dots = \frac{d^7G}{dx^7} = 0; \quad \frac{d^8G}{dx^8} > 0. \quad (5)$$

### Изложение основного материала

Обобщение условий (1-5) на случай  $m$ -мерного концентрационного пространства позволяет проводить анализ возможных критических пространств и пространств сосуществования фаз в многокомпонентных твердых фазах на основе исследования высших производных потенциальной энергии системы по параметрам порядка  $x_i$ . Был проведен анализ существующих принципов использования многомерных матриц и получения соответствующих матричных производных [4]. Также была рассмотрена возможность разложения в многомерный ряд Тейлора свободной энергии многокомпонентных систем. Высшие производные свободной энергии, с третьей по восьмую включительно, по концентрационным параметрам рассматриваемой четырехкомпонентной системы были получены с использованием матрично-векторного дифференцирования многомерных систем с применением метода прямых сумм [5].

Процесс моделирования формирования критических пространств для описания свободной энергии исследуемой системы допускает использование различных термодинамических моделей. Четырехкомпонентные твердые растворы вида  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  со смещением атомов, как в катионной, так и в анионной подрешетках представляются как смесь четырех гипотетических бинарных соединений с концентрациями  $X_{ij}$ . Свободная энергия  $G = G(X_{AC}, X_{BC}, X_{AD}, X_{BD})$  такого твердого раствора будет являться функцией четырех концентрационных параметров  $X_{AC}, X_{BC}, X_{AD}, X_{BD}$ , а матрица вторых производных свободной энергии по этим параметрам будет иметь размерность  $4 \times 4$ . В рамках модели строго регулярного раствора, использованной в данной работе, в которой предполагается случайное распределение разнородных атомов по узлам соответствующих подрешеток, выражения для концентраций бинарных компонентов, записанных через концентрационные параметры  $x$  и  $y$ , имеют вид [3]:

$$X_{AC} = (1-x)(1-y), \quad X_{AD} = (1-x)y, \quad X_{BC} = x(1-y), \quad X_{BD} = xy. \quad (6)$$

Определение высших производных свободной энергии системы в рассматриваемом случае анализа возможности существования критических подпространств проводилось следующим образом. В работе в качестве начальных соотношений были использованы символные элементы матрицы вторых производных свободной энергии твердого раствора вида  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ , обусловленной эффектами смешения по концентрациям  $X_{ij}$ , полученные с использованием модели регулярного раствора [7]. Для получения третьей производной функции  $m$  аргументов были использованы произведения Кроникера матрицы вторых производных свободной энергии на операторы дифференцирования по соответствующим аргументам [6]. Далее, с использованием метода прямых сумм получали блочные матрицы полной третьей

производной, содержащей  $m$  блоков частных производных размером  $m \times m$ . Получение производных свободной энергии многокомпонентной системы высших порядков проводилось с использованием аналогичного алгоритма.

## Результаты

Символьное дифференцирование для получения аналитических выражений для частных и полных высших производных путем и численные вычисления производных выполнялись с использованием системы компьютерной математики Maxima [8]. Полученные в работе аналитические выражения для полных производных свободной энергии Гиббса четырехкомпонентных гомогенных твердых растворов типа  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ , позволили численно определить положения областей существования производных и нулевых контуров производных со второй по восьмую включительно на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния исследуемой системы  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  для диапазона температур 773К-1023К. Термодинамические параметры, использованные в расчетах, приведены в таблице 1.

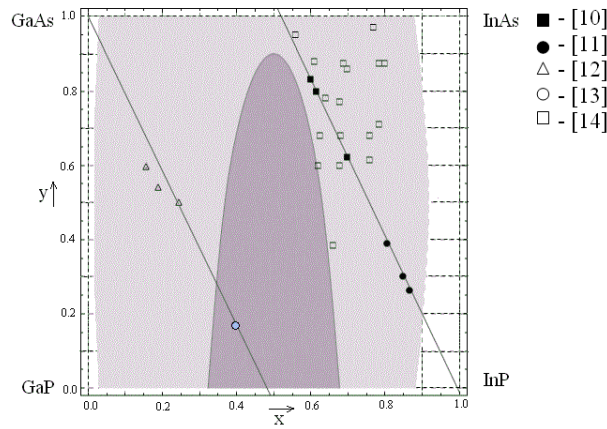
Таблица 1.

Параметры взаимодействия в твердой фазе для квазибинарных систем

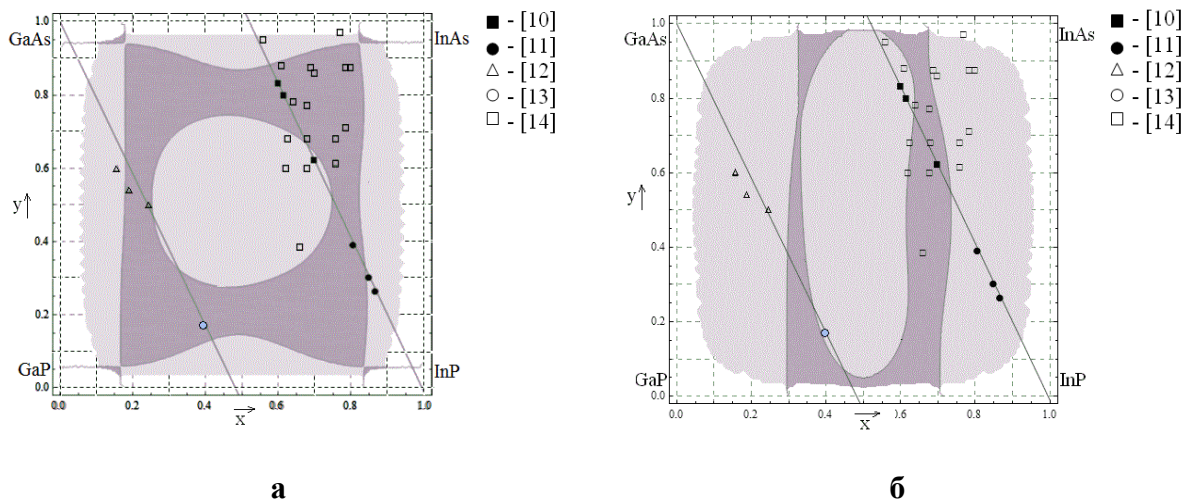
Квазибинарная система	Параметр взаимодействия $\alpha_{ij-jk}^s$ , Дж/моль, [9]
<i>GaP - InP</i>	14665
<i>GaAs - InAs</i>	12570
<i>GaP - GaAs</i>	1676
<i>InP - InAs</i>	1676

Далее на основе проведенных вычислений были построены контура областей сосуществования фаз порядков два, три и четыре на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния исследуемой системы для различных температур. На рисунках 1-4 представлены полученные результаты расчета положения нулевых контуров производных свободной энергии Гиббса анализируемой системы по концентрационным параметрам, начиная со второй производной и по восьмую производную включительно включительно для температуры 773 К. Темным цветом показана область отрицательных значений производной. Светлым цветом показана область положительных значений производной. Также показаны линии изопериодных составов к подложкам из *GaAs* и *InP* и экспериментальные составы эпитаксиальных слоев  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , в которых наблюдалось формирование периодических модулируемых структур, полученных с помощью жидкофазной эпитаксии на подложках из *InP* [10,11] и на подложках из *GaAs* [12,13] и полученных с помощью газотранспортной эпитаксии на подложках из *InP* [14]. В этих работах описаны случаи образования структур с простой одномерной модуляции [10,11], так и сложной модуляции состава, таких как наличие двух различных длин концентрационных волн в различных кристаллографических направлениях [11], и формирование системы чередующихся доменов твердого раствора двух различных составов [12,13]. В работе [14] приведены результаты исследования структуры эпитаксиальных слоев  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , полученных осаждением из газовой фазы на подложках из *InP* при температуре 973 К. Образование квазипериодических структур концентраций состава с длиной волны модуляции от 10-20 нм вдоль направления  $[110]$  до 80 нм вдоль направления  $[001]$  наблюдалось для диапазонов концентраций получаемых твердых

растворов  $0.2 < x < 0.53$  и  $0.37 < y < 1$ . В результате проведения дополнительных экспериментальных исследований было показано, что эти модуляции состава не являются следствием неустойчивости процесса роста [13]. Также было показано, что условия роста эпитаксиальных слоев не влияют на период модуляции состава [10].

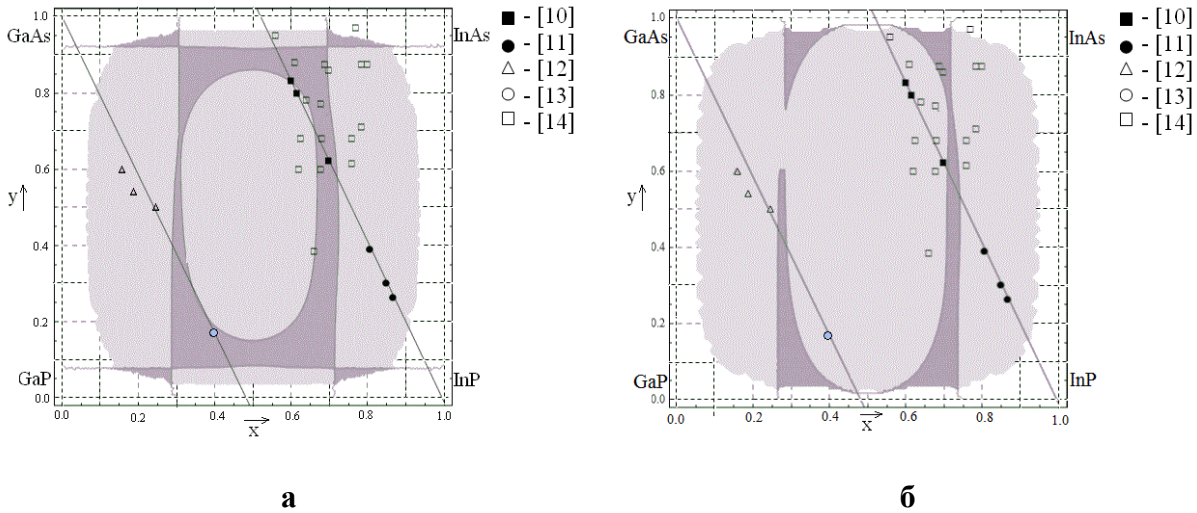


**Рис.1.** Сечение существования твердых растворов диаграммы состояния системы  $In - Ga - As - P$ . Приведены результаты численных расчетов второй производной свободной энергии системы



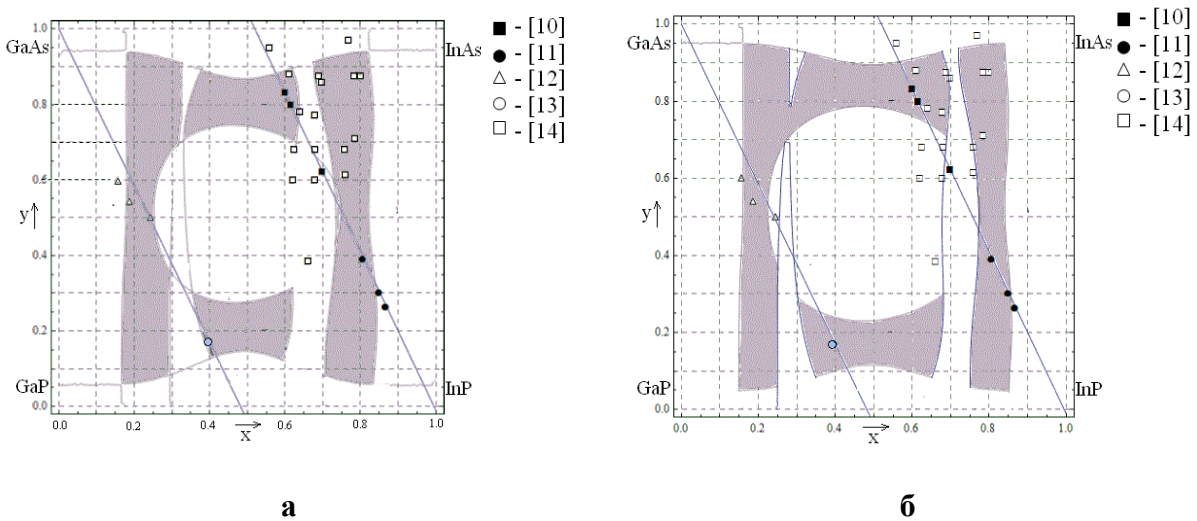
**Рис.2.** Сечения существования твердых растворов диаграммы состояния системы  $In - Ga - As - P$ . Результаты численных расчетов: а – третьей; б – четвертой производных свободной энергии системы.

Полученные в работе положения нулевых контуров для третьей и четвертой производных свободной энергии системы по концентрациям бинарных компонентов для твердого раствора  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  (рис.2) показывают, что большинство экспериментальных точек, для которых наблюдается модуляция состава, попадают в область отрицательных значений третьей производной и находятся в области положительных значений четвертой производной, что соответствует выполнению условий формирования пространств сосуществования фаз порядка два и позволяет построить эти пространства на сечении диаграммы состояния.



**Рис.3.** Сечения существования твердых растворов диаграммы состояния системы  $In - Ga - As - P$ . Результаты численных расчетов: а – пятой; б – шестой производных свободной энергии системы

На рисунке 4 представлены результаты моделирования областей на сечении существования твердых растворов диаграммы состояния системы  $In - Ga - As - P$ , где возможно сосуществование двух твердых фаз для различных температур. Темным цветом показаны области выполнения условий формирования пространств сосуществования фаз порядка два для температуры а) 773 К, б) 1050 К. Показаны изопериодные линии для подложек из  $GaAs$  и  $InP$ . Для построения этих областей были использованы результаты численных расчетов производных со второй по четвертую включительно свободной энергии системы. Как видно из приведенных рисунков, большинство экспериментальных составов эпитаксиальных слоев, полученных в работах [10-14], в которых наблюдалось образование модулированных периодических структур, попадает в расчетные области сосуществования фаз. Таким образом, полученные результаты компьютерных расчетов областей сосуществования фаз показывают возможность использования предложенного подхода для описания процесса формирования модулированных структур в многокомпонентных твердых растворах.



**Рис.4.** Сечения существования твердых растворов диаграммы состояния системы  $In - Ga - As - P$ . Показаны области выполнения условий формирования пространств сосуществования фаз порядка два и изопериодные линии для подложек из  $GaAs$  и  $InP$

## Выводы

Полученные результаты моделирования критических пространств во многокомпонентных системах на основе предложенного дифференциального топологического подхода позволяют объяснить имеющиеся экспериментальные данные по спонтанному формированию двухфазных модулированных структур в эпитаксиальных слоях твердого раствора  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ . Показано, что использованная модель регулярного раствора для свободной энергии Гиббса твердого раствора позволяет проводить достаточно корректную оценку положения пространств сосуществования порядка 2 на фазовых диаграммах. Увеличение температуры системы приводит к уменьшению полученной области сосуществования пространств. Исходя из полученных результатов моделирования положения областей сосуществования фаз порядка 2, можно предположить, что предложенная модель может быть использована для прогнозирования пространства возможного образования периодических модулированных структур на фазовых диаграммах многокомпонентных систем также для случаев двух- и трехмерной модуляции состава твердых растворов.

## Список литературы

1. Малинецкий, Г.Г. Математические основы синергетики: Хаос, структуры, вычислительный эксперимент / Г.Г. Малинецкий. – Москва: ЛКИ, 2007. – 312 с.
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, No.10. – PP. 3250-3257.
3. 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, No.11. – PP. 1071-1086.
4. Муха, В.С. Анализ многомерных данных: проблемы, состояния, перспективы / В.С. Муха // Доклады БГУИР. – 2004. –№1. – С.38-49.
5. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука, 1974. – 832 с.
6. Traat, I. Matrix calculus for multivariate distributions / I. Traat // Уч. зап. Тарт. гос. ун-та. – 1986. – Вып.733. – С. 64-85.
7. Kazakov, A. Computer simulation for stability of quaternary solid solutions / A. Kazakov, I. Kishmar // J. Crystal Growth. – 1991. – Vol.110. – PP. 803-814.
8. Система компьютерной алгебры Maxima [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://maxima.sourceforge.net>. (Дата обращения 05.11.2013).
9. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А.И. Казаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко и др. – М.: Металлургия, 1987. – 136 с.
10. Composition modulation in liquid phase epitaxial  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  layers lattice matched to InP substrates / P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, H. Launois // Appl. Phys. Let. – 1982. – Vol. 40. – PP. 951-963.
11. Spinodal decomposition in InGaAsP epitaxial layers / S. Mahajan, B.V. Dutt, H. Temkin, and others // J. Crystal Growth. – 1984. – Vol.68, No.2. – PP. 589-595.
12. Electron microscope study of modulated structures and heterointerfaces in LPE-grown GaInAsP layers lattice matched on GaAs / N. Kuwano, K. Funuka, Oki K. and others // J. Crystal Growth. – 1989. – Vol.98. – PP. 82-89.
13. Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP-структуры с модулированным составом / Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашева и др. // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 9. – С. 1108-1110.
14. Chu, S. Surface layer spinodal decomposition in  $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$  and  $In_{1-x}Ga_xAs$  grown by hybrid transport vapor phase epitaxy / S. Chu, S. Nakahara, K. Strege, W. Johnston // J.Appl.Phys. – 1985. – Vol.57. – PP. 4610-4616.

**КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КРИТИЧНИХ ПРОСТОРІВ СПІВІСНУВАННЯ НА  
ФАЗОВИХ ДІАГРАМАХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ**

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

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

Епітаксіальні шари напівпровідникових твердих розчинів, вирощені у нестабільних областях демонструють для певних температур і складів тенденцію до формування структур з періодичним розподілом складу. Розглянуто методику комп'ютерного моделювання процесу формування критичних просторів у складних багатокомпонентних системах на основі використання диференціального топологічного підходу. Запропоновано метод визначення повних похідних вільної енергії четвертих твердих розчинів зі змішанням в двох підгратках з третього по восьмий включно з використанням моделі регулярного розчину і стандартних термодинамічних функцій для бінарних сполук для опису взаємодії атомів в багатокомпонентних твердих розчинах. Символьне диференціювання та чисельні розрахунки похідних проводилися з використанням системи комп'ютерної математики Maxima. Розраховані перерізи фазової діаграми  $In-Ga-As-P$ , критичні простори і простори співіснування фаз в чотиривимірному просторі для різних температур. Отримані результати моделювання показують можливість формування областей співіснування фаз різних порядків у твердих розчинах  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ , що не суперечить наявним експериментальним даним, де спостерігалася модуляція складу твердого розчину.

**Ключові слова:** простори співіснування фаз, впорядковані фази, багатокомпонентні системи, матричні похідні.

**COMPUTER MODELING OF CRITICAL COEXISTENCE SPACES AT PHASE DIAGRAMS OF  
MULTICOMPONENT SOLID SOLUTIONS**

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

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

Epitaxial layers of semiconductor solid solutions grown in unstable areas tend to form structures with periodic composition distribution under certain temperatures and compositions. A methodology is discussed for computer modeling of formation of critical coexistence spaces in complex multicomponent systems based on a differential topological approach. A method is proposed to determine total derivatives of the free energy of quaternary solid solutions with mixing on two sublattices (from the third to the eighth inclusive) using a regular solution model and standard thermodynamic functions for binary systems to define atomic interaction in multicomponent solid solutions. Symbolic differentiation and numerical calculation of derivatives were performed using the computer algebra system Maxima. The following was calculated: sections of  $In-Ga-As-P$  phase diagram, critical spaces and phase coexistence spaces in the four-dimensional space under different temperatures. The modeling results obtained show the potential to form coexistence spaces for phases of different orders in solid  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  solutions. This is not in disagreement with the experimental evidence available, where spatial modulation of solid solution composition has been observed.

**Keywords:** phase coexistence spaces, ordered phases, multicomponent systems, matrix derivatives.