

УДК 621.382:54-165

А.И. Казаков, д-р техн. наук, проф.,
С.В. Колесников, магистр,
Одес. нац. политехн. ун-т

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕОРИИ КАТАСТРОФ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

А.И. Казаков, С.В. Колесников. Використання теорії катастроф для моделювання термодинамічної стабільності чотирикомпонентних твердих розчинів. Розглянуто можливість використання теорії катастроф при аналізі термодинамічної стабільності чотирикомпонентних твердих розчинів. Запропоновано методику розрахунку третьої похідної вільної енергії чотирикомпонентних фаз за двома концентраційними параметрами. Розраховані нульові контури другої і третьої похідної вільної енергії на перетинах існування твердих розчинів $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ і $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, що дозволило уточнити положення областей нестабільних складів. Результати моделювання показали добрий збіг з експериментальними даними про спонтанне утворення модульованих структур у епітаксійних шарах.

A.I. Kazakov, S.V. Kolesnikov Using of the theory of catastrophes for modeling thermodynamic stability of four-component solid solutions. The opportunity of using the theory of catastrophes is considered in analysing thermodynamic stability of four-component solid solutions. The design procedure of the third derivative of the free energy of four-component phases by the concentration parameters is offered. The zeroth contours of the second and third derivatives of the free energy on sections of existence of the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ solid solutions have been designed, that has allowed to specify position of areas of unstable compositions. The results of modeling agree well with the experimental data on spontaneous formation of modulated structures in epitaxial layers.

Четырехкомпонентные полупроводниковые твердые растворы на основе соединений типа A_{III}B_V являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных приборов на основе эпитаксиальных гетеропереходов, работающих в широком спектральном диапазоне [1]. Широко применяются твердые растворы типа $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$. Свойства подобных растворов со смешением в двух подрешетках в значительной степени определяются их термодинамической стабильностью к диффузии. Однако в них наблюдаются различные критические явления, обусловленные эффектами смешения, приводящие к деградации свойств оптоэлектронных приборов [2]. Поэтому моделирование устойчивости таких материалов к диффузии представляет определенный теоретический и практический интерес.

Критические явления обычно анализируют на основе общих термодинамических представлений о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, например, анализ стабильности многокомпонентных систем обычно базируется на термодинамической теории стабильности Гиббса-Дюгема [2]. При этом критерий стабильности к диффузии для четырехкомпонентной системы может быть записан следующим образом [3]:

$$\Psi \geq 0,$$

где Ψ — матрица вторых производных свободной энергии системы по соответствующим концентрациям.

Эта теория позволяет определить области, где возможно образование стабильных и нестабильных составов твердых растворов. Но все же полученных с ее помощью данных не хватает для более точного определения составов, в которых возможны критические явления.

Для анализа критических явлений также можно использовать основные положения теории катастроф [4], представляющей собой математический аппарат для исследования разрывных функций и применяющейся при расчетах границы несмешиваемости в металлических распла-

вах [5] и при анализе устойчивости двухкомпонентных систем [6]. Условие существования границы бифуркационного пространства, т.е. линии, ограничивающей область, где возможно образование нестабильных составов твердого раствора, имеет вид [7]:

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

где F — свободная энергия Гельмгольца [3] системы;
 x — концентрационный параметр.

Недостаток теории — большой объем математических вычислений при применении.

Для моделирования термодинамической стабильности четырехкомпонентных твердых растворов типа $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ предлагается использовать отдельные положения теории катастроф, в частности условие (1) и модель строго регулярного раствора, т.е. предполагается случайное смещение атомов по подрешеткам твердого раствора. Поскольку теория катастроф основана на исследовании высших производных потенциальных функций по соответствующим параметрам, для ее использования предлагается метод определения высших производных функций нескольких переменных. Для модели строго регулярного раствора свободную энергию F твердого раствора $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ можно рассматривать как потенциальную функцию двух переменных [8]:

$$F = \omega_1(1-x)(1-y) + \omega_2(1-x)y + \omega_3x(1-y) + \omega_4xy + \alpha_{13}(1-x)x(1-y) + \alpha_{24}(1-x)xy + \alpha_{12}(1-x)(1-y)y + \alpha_{34}x(1-y)y + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x + (1-y)\ln(1-y) + y\ln y\}, \quad (2)$$

где ω_k — энергия взаимодействия между атомами первой и второй координационных сфер, $k=1\dots 4$;

α_{nm} — квазибинарный параметр взаимодействия;

x, y — концентрационные параметры;

T — абсолютная температура эпитаксии;

R — универсальная газовая постоянная.

Путем дифференцирования выражения (2) по концентрационным параметрам x и y получена матрица вторых производных с использованием системы компьютерной математики Maxima [9]

$$\mathbf{M}_2 = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \end{vmatrix}. \quad (3)$$

Для получения матриц производных высших порядков потенциальной функции F многих переменных использован метод построения клеточных матриц [10]. Элементы μ_{ij} матрицы Ψ вторых производных обозначены через μ_{11} , μ_{12} , μ_{21} , и μ_{22} , где $1 = x$, $2 = y$. Для получения полной третьей производной свободной энергии твердого раствора по концентрационным параметрам вначале определялись частные производные элементов μ_{ij} матрицы вторых производных по концентрационным параметрам. Полученные таким образом подматрицы $\partial\mu_{ij}/\partial x$ и $\partial\mu_{ij}/\partial y$ использовались для формирования клеточной матрицы третьей производной

$$\mathbf{M}_3 = \begin{vmatrix} \left| \begin{matrix} \partial\mu_{11}/\partial x & \partial\mu_{12}/\partial x \\ \partial\mu_{21}/\partial x & \partial\mu_{22}/\partial x \end{matrix} \right| & \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} & \left| \begin{matrix} \partial\mu_{11}/\partial y & \partial\mu_{21}/\partial y \\ \partial\mu_{21}/\partial y & \partial\mu_{22}/\partial y \end{matrix} \right| \end{vmatrix}, \quad (4)$$

которая затем преобразовывалась с использованием правила прямых сумм к виду

$$\mathbf{M}_3^* = \begin{vmatrix} r_{11} + p_{11} & r_{11} + p_{12} & r_{12} + p_{11} & r_{12} + p_{12} \\ r_{11} + p_{21} & r_{11} + p_{22} & r_{12} + p_{21} & r_{12} + p_{22} \\ r_{21} + p_{11} & r_{21} + p_{12} & r_{22} + p_{11} & r_{22} + p_{12} \\ r_{21} + p_{21} & r_{21} + p_{22} & r_{22} + p_{21} & r_{22} + p_{22} \end{vmatrix}, \quad (5)$$

где $r_{ij} = \partial\mu_{ij}/\partial x$, $i, j=1,2$;

$p_{ij} = \partial\mu_{ij}/\partial y$, $i, j=1,2$.

Аналитические выражения для элементов матриц (3), (4) и (5) были получены символьным дифференцированием и матричными преобразованиями.

Компьютерное моделирование термодинамической стабильности проводилось для твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$. При проведении моделирования использовались известные значения квазибинарных параметров взаимодействия в твердых растворах и четверных параметров взаимодействия $Q = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 + \omega_4$ (данная сумма возникает при получении в символьном виде элемента матрицы вторых производных $\partial^2 F/\partial x \partial y$) (табл. 1).

Таблица 1

Двойные и четверные параметры взаимодействия для твердых растворов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$

Твердый раствор	Параметр взаимодействия	Значение параметра, Дж/моль
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$	$\alpha_{13} = \alpha_{\text{GaP—InP}}$	14665 [11]
	$\alpha_{24} = \alpha_{\text{GaAs—InAs}}$	12570 [11]
	$\alpha_{12} = \alpha_{\text{GaP—GaAs}}$	1676 [11]
	$\alpha_{34} = \alpha_{\text{InP—InAs}}$	1676 [11]
	$Q_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}}$	$15451,88+3,85 T$ [12]
$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$	$\alpha_{13} = \alpha_{\text{GaAs—InAs}}$	12570 [13]
	$\alpha_{24} = \alpha_{\text{GaSb—InSb}}$	7961 [13]
	$\alpha_{12} = \alpha_{\text{GaAs—GaSb}}$	18855 [13]
	$\alpha_{34} = \alpha_{\text{InAs—InSb}}$	9427,5 [13]
	$Q_{\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}}$	$14234,26+8,13 T$ [12]

Выражения для второй (3) и третьей (5) производных использовались при численном определении положения нулевых контуров соответствующих матриц производных на сечении существования диаграммы состояния твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ при температурах 903 K и 773 K (рис. 1). Значения температур для расчетов выбирались близкими к выбранным экспериментальным данным. Нулевой контур второй производной охватывает область, где значение второй производной меньше нуля, а нулевой контур третьей производной охватывает область, где значение третьей производной положительно, и за пределами контуров производные имеют противоположный знак. Показаны экспериментальные составы эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, выращенных жидкофазной эпитаксией (ЖФЭ) и газофазной эпитаксией (ГФЭ) на подложках из InP и GaAs, для которых наблюдалось формирование нестабильных слоев с периодическим изменением состава. Формирование подобных структур обычно рассматривается как начальная стадия спинодального распада нестабильного слоя.

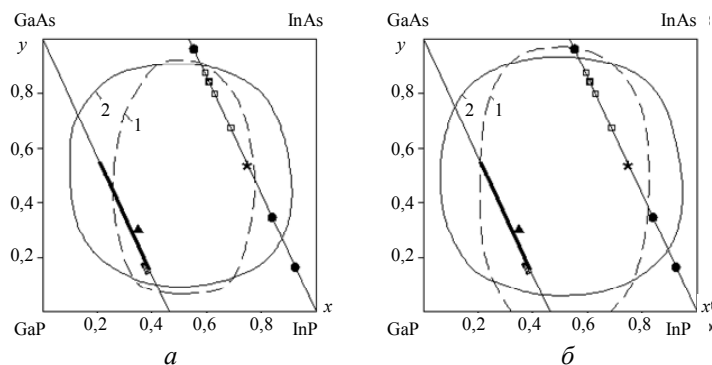


Рис. 1. Результаты расчета при $T = 903 \text{ K}$ (а) и $T = 773 \text{ K}$ (б) нулевых контуров второй (1) и третьей (2) производных свободной энергии F по концентрациям x и y на сечении существования диаграммы состояния твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$; экспериментальные составы эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на подложках InP , полученные при $T_{\text{ЖФЭ}} = 903 \text{ K}$, в которых наблюдалось периодическое изменение структуры состава (\square) и при отжиге твердого раствора при $T = 773 \text{ K}$, приводящего к образованию модулированных структур, отсутствию образования модулированных структур, нестабильности твердого раствора (*, \bullet , \blacksquare , соответственно); диапазоны составов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на подложках GaAs , полученных при $T_{\text{ЖФЭ}} = 1023 \text{ K}$, $T_{\text{ЖФЭ}} = 1063 \text{ K}$, $T_{\text{ГФЭ}} = 873 \text{ K}$ (■, ▨, ▲, соответственно), для которых наблюдалась начальная стадия спиновального распада

Рост эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на подложках InP происходит при $T_{\text{ЖФЭ}} = 903 \text{ K}$ и выполнении условия (1), при этом экспериментальные исследования свидетельствуют об их нестабильности [14].

В область, где вторая производная меньше нуля, а третья производная больше нуля, попадают некоторые экспериментальные составы слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на подложках InP , выращенных при $T_{\text{ЖФЭ}} = 1023 \text{ K}$, с первоначально однородной структурой, которая сохраняется при быстром охлаждении полученных образцов до комнатной температуры. Однако при последующем отжиге при $T = 773 \text{ K}$ в этих образцах формируется неоднородный состав с признаками спиновального распада [15]. Следует отметить, что состав твердого раствора с $x = 0,55$, $y = 0,97$ попадает в область, где вторая и третья производные свободной энергии меньше нуля, и в его образцах после отжига сохраняется однородный состав эпитаксиального слоя [15].

Также в эту область попадают экспериментальные составы при росте эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ на подложках GaAs , результаты исследования свойств слоев свидетельствуют о присутствии различных неоднородностей состава [16...18].

Некоторое несоответствие экспериментальных данных и результатов моделирования можно объяснить использованием в расчетах достаточно простой модели строго регулярного раствора.

Проведены расчеты нулевых контуров вторых и третьих производных свободной энергии F на сечении существования диаграммы состояния твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ (рис. 2). Нулевой контур второй производной охватывает область, где значение второй производной меньше нуля, а нулевой контур третьей производной охватывает область, где значение третьей производной положительно и за пределами контуров производные имеют противоположный знак.

Для подтверждения результатов расчета показаны составы твердого раствора, при попытке получения которых при $T_{\text{ЖФЭ}} = 823 \text{ K}$ наблюдалось образование на поверхности подложки микроструктур различного состава, т.е. происходил спиновальный распад, образующиеся в результате этого составы находятся в области стабильных составов твердого раствора или граничат с ней [19].

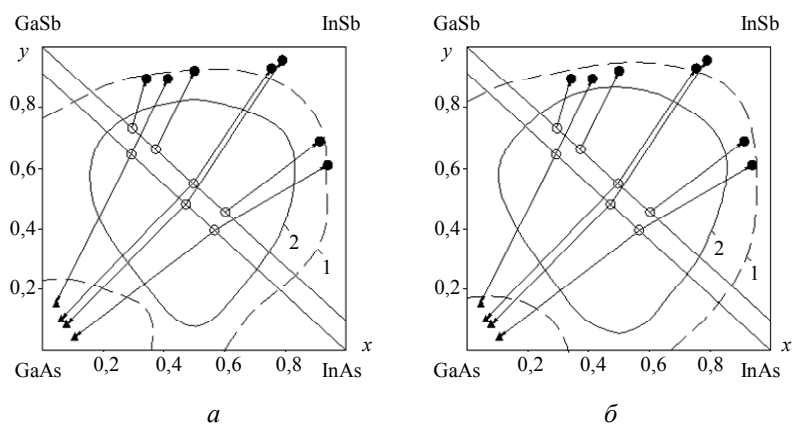


Рис. 2. Результаты расчета при $T=823\text{ K}$ (а) и $T=673\text{ K}$ (б) нулевых контуров второй (1) и третьей (2) производных свободной энергии F по концентрациям на сечении существования диаграммы состояния твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$; экспериментальные данные — составы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$, которые при $T_{\text{жфэ}}=823\text{ K}$ не образовались при проведении процесса эпитаксии (○) в результате спиноподобного распада (●, ▲). Стрелками указаны направления распада твердого раствора

Как показывают результаты моделирования, при $T_{\text{жфэ}} = 823\text{ K}$ и $T_{\text{жфэ}} = 673\text{ K}$ составы твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$ для которых выполняется условие (1), нестабильны, что и подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, использование теории катастроф для модели строго регулярного раствора для определения свободной энергии четырехкомпонентных твердых растворов типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ позволяет включить в анализ термодинамической стабильности знак третьей производной свободной энергии по концентрационным параметрам x и y ; получение производных более высокого порядка возможно при применении более сложных термодинамических моделей для описания свободной энергии системы.

Анализ положения нулевого контура третьей производной свободной энергии F на сечении существования диаграммы состояния твердых растворов позволяет уточнить положение области нестабильных составов в четырехкомпонентных твердых растворах $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_y\text{As}_{1-y}$.

Литература

1. Мильвидский М.Г. Четверные твердые растворы полупроводниковых соединений / М.Г. Мильвидский, Л.М. Долгинов // Рост кристаллов. — М.: Наука, 1983. — Т. 14. — С. 43 — 52.
2. Пригожин И. Химическая термодинамика: Пер. с англ. / И. Пригожин, Р. Дефэй; Под ред. В.А. Михайлова. — Новосибирск: Наука, 1966. — 502 с.
3. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / А.И. Казаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко, Л. Хитова — М.: Металлургия, 1987. — 136 с.
4. Постон Т. Теория катастроф и ее приложение / Т. Постон, И. Стюарт — М.: Мир, 1980. — 670 с.
5. Асанович В.Я. О новом подходе к расчету границы несмешиваемости в металлических расплавах / В.Я. Асанович, Н.А. Ватолин // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 261, № 3. — С. 650 — 652.
6. Асанович В.Я. Приложение “теории катастроф” к описанию фазовых переходов I рода // Мат. задачи хим. термодинамики. — Новосибирск: Наука, 1985. — С. 181 — 188.
7. 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.
8. Onabe K. Immiscibility in type $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ strictly regular quaternary solid solutions. I. Unstable Regions // Jap. J. Appl. Phys. — 1983. — Vol. 22, № 4. — P. 663 — 673.
9. Schelter W. Maxima-5.0.10b: GNU General Public License (GPL) — <http://www.maxima.sourceforge.net>. — 8.11.2006.
10. Справочник по математике. Корн Г., Корн Т. — М.: Наука, 1974. — 832 с.

11. Panish M.B. Phase equilibria in ternary III—V systems / M.B. Panish, M. Ilegems // *Progress in Solid State Chemistry*. — 1972. — Vol. 7. — P. 39 — 84.
12. Onabe K. Immiscibility analysis for III-V quaternary solid solutions // *NEC Res. Develop.* — 1984. — № 72. — P. 1 — 11.
13. Sankaran R. Liquid phase epitaxial growth of InGaAsSb on (111) InAs / R. Sankaran, G.A. Antypas // *J. Crystal Growth*. — 1976. — Vol. 36. — P. 198 — 204.
14. 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. Lett.* — 1982. — Vol. 40, № 11 — P. 963 — 965.
15. Influence of baking on the photoluminescence spectra of In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} solid solutions grown on InP substrates / V.A. Mishurnyi, A.Yu. Gorbachev, De Anda F., T. Nieto-Navarro // *Revista Mexicana De Fisika*. — 2004. — Vol. 50, № 3. — P. 216 — 220.
16. Самоорганизующиеся наногетероструктуры в твердых растворах InGaAsP / Л.С. Вавилова, А.В. Иванова, В.А. Капитонов и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 1998. — Т. 32, № 6. — С. 658 — 662.
17. Mukai S. Photoluminescence and electrical properties of InGaPAs mixed crystals liquid phase epitaxially grown on (100) GaAs // *J. Appl. Phys.* — 1983. — Vol. 54, № 5 — P. 2635 — 2645.
18. Оптические и структурные свойства твердых растворов InGaAsP, полученных способом МОС-гидридной эпитаксии на подложках GaAs (001) в области несмешиваемости / Л.С. Вавилова, Д.А. Винокуров, В.А. Капитонов и др. // *Физика и техника полупроводников*. — 2003. — Т. 37, № 9. — С. 1104 — 1107.
19. Stability analysis of quaternary In_xGa_{1-x}Sb_yAs_{1-y} alloys / A.I. Kazakov, I.N. Kishmar, A.E. Bochkarev, L.M. Dolginov // *J. Crystal Growth*. — 1992. — Vol. 116. — P. 204 — 212.

Поступила в редакцию 22 января 2007 г.