

УДК 004.94:621.315.592

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОБЛАСТЕЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ФАЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A_3B_5

Д. т. н. А. И. Казаков, Г. В. Шаповалов,
Одесский национальный политехнический университет,
Украина, г. Одесса,
anatkaz@mail.ru, sciencestudies@rambler.ru

Получено выражение для свободной энергии твердого раствора типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ с учетом взаимодействий атомов первой, второй и третьей координационной сферы и исследована возможность его использования для моделирования процесса формирования критических пространств в многокомпонентных фазах с применением дифференциального топологического подхода. Результаты моделирования свидетельствуют о возможности использования предложенного выражения для анализа областей сосуществования фаз в твердых растворах.

Ключевые слова: потенциал Гиббса, термодинамический подход, многокомпонентные системы.

В связи с наметившейся в последние годы перспективой развития технологий изготовления нового поколения автоматизированных автономных интеллектуальных устройств, актуальным является создание и исследование свойств материалов оптоэлектроники, способных сохранять свою стабильность при изменении внешних условий эксплуатации. Как показывают экспериментальные исследования, многокомпонентные материалы на основе твердых растворов полупроводников A_3B_5 в определенном интервале составов и температур являются неустойчивыми [1]. Подобные неустойчивости могут приводить к спинодальному упорядочению и появлению периодических структур с модулированным составом. Для расчета многомерных фазовых диаграмм, учитывающих возможность существования бифуркационных, критических пространств и пространств сосуществования фаз различных порядков в настоящее время используют компьютерное моделирование, основанное на термодинамических подходах. При этом, для построения потенциала Гиббса рассматриваемых систем используют приближения, в которых учитывают взаимодействия только между соседними атомами, либо, как максимум, вторыми ближайшими соседями. Однако, как показывают исследования, еще в жидкой фазе при выращивании кристалла наблюдаются возникновения более крупных кластероподобных структур, для учета влияния которых необходим учет взаимодействий между атомами более удаленных координационных сфер. Целью работы являлось получение выражения свободной энергии многокомпонентной системы, учитывающей взаимодействие атомов как первых и вторых, так и третьих координационных сфер при условии устойчивости полученного выражения к многократному дифференцированию по концентрациям компонентов и возможностью анализа высших производных.

Основываясь на термодинамическом подходе, было получено аналитическое выражение для свободной энергии системы $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ твердых растворов полупроводников A_3B_5 с учетом взаимодействия между атомами первой, второй и третьей координационной сферы. Для построения фазовых диаграмм и областей сосуществования фаз получены аналитические выражения для высших производных свободной энергии рассматриваемой системы. Полная потенциальная энергия E в выражении свободной энергии рассматриваемой системы [2]

$$F = -kT \ln \sum_{i=1}^3 \exp\left(-\frac{E^i}{kT}\right) \quad (1)$$

представлялась как сумма потенциальных энергий, обусловленных взаимодействием каждой из рассмотренных конфигураций:

$$E = E^1 + E^2 + E^3, \quad (2)$$

где E^1, E^2, E^3 – вклады, обусловленные взаимодействиями между атомами первой, второй и третьей координационными сферами соответственно.

Общие подходы к расчетам E^1 и E^2 были изложены в [2]. Для расчета E^3 было учтено, что общее количество соседних атомов третьей координационной сферы $z_3 = 36$ и при условии, что центральный атом A -типа, в третьей координационной сфере могут быть атомы C или D . Тогда вклад E^3 можно представить в виде

$$E^3 = w_{AC}^{CA} N_{ACAC} + w_{AC}^{DB} N_{ADBC} + w_{AD}^{CA} N_{ACAD} + w_{AD}^{DB} N_{ADBD} + w_{BC}^{CA} N_{BCAC} + w_{BC}^{DA} N_{BDAC} + w_{BD}^{CA} N_{BCAD} + w_{BD}^{DA} N_{BDAD}, \quad (3)$$

где $w_{AC}^{CA}, w_{AC}^{DB}, w_{AD}^{CA}$ и т. д. – энергии связи, $N_{ACAC}, N_{ADBC}, N_{ACAD}$ и т. д. – количество соответствующих третьих ближайших соседних пар атомов. В свою очередь, $N_{ACAC} = z_3 N_A P_{ACAC}$, где P_{ACAC} – вероятность обнаружения атомов $C-A-C$ при фиксированном атоме A . Вероятность такого события может быть найдена как произведение вероятностей: $P_{ACAC} = P_{AC} P_{CA} P_{AC}$, которые связаны с количеством вторых ближайших соседних пар атомов соотношениями

$$P_{AC} = \frac{N_{AC}}{N_{AC} + N_{AD}}. \quad (4)$$

Аналогично представлялись выражения для $N_{ADBC}, N_{ACAD}, N_{ADBD}$ и т. д.

Для построения фазовых диаграмм полное выражение для свободной энергии рассматриваемой системы было приведено к мольным долям $X_{AC}, X_{AD}, X_{BC}, X_{BD}$, связанным с концентрационными параметрами x, y соотношениями

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

Исследование полученного в работе выражения свободной энергии (1) для анализа системы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ показали его устойчивость к дифференцированию и получению матриц высших производных по концентрациям компонентов, что дает возможность использовать его для построения областей сосуществования фаз в рассматриваемых твердых растворах.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вавилова Л. С., Капитонов В. А., Мурашова А. В., Пихтин Н. А., Тарасов И. С., Ипатова И. П. Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP -структуры с модулированным составом // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – Вып. 9. – С.1108–1110.
2. Onabe K. Thermodynamics of the type $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$, III-V quaternary solid solutions // J.Phys.Chem.Solids, 1982. — Vol.43, N 11. — P. 1071—1086.

A.I. Kazakov, G.V. Shapovalov

Simulation of areas of coexistence of phases of multi-component systems based on A_3B_5 compounds

The authors obtained the expression for the free energy of the $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ alloy which takes into account the interactions of first, second and third nearest neighboring atoms. The possibility to use the resulting expression for simulation of the process of critical spaces formation in the multi-component phases using differential topological approach. The expression obtained in this work can be used to analyze the spaces of coexistence of phases in alloys.

Keywords: *potential Gibbs, thermodynamic approach, multicomponent systems.*