

## ЕФЕКТ МОДУЛЯЦІЇ СКЛАДУ У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ GaInPAs ЯК НАСЛІДОК ВНУТРІШНЬОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО РЕЗОНАНСУ ПІД ЧАС СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ МАТЕРІАЛУ

П. П. Москвін<sup>1</sup> , С. І. Скуратівський<sup>1</sup> , О. А. Громовий<sup>1</sup>, В. Садовський<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Державний університет “Житомирська політехніка”,  
вул. Чуднівська, 103, Житомир, 10005, Україна,

e-mail: moskvinpavel56@gmail.com,

skurserg@gmail.com <sup>2</sup>Університет “Гданська політехніка”,  
вул. Габрієля Нарутовича, 11/12, 80-233, Гданськ, Польща,

e-mail: wsadowski@pg.edu.pl

(Отримано 21 липня 2020 р.; в остаточному вигляді — 27 листопада 2020 р.; прийнято до друку — 03 грудня 2020 р.;  
опубліковано онлайн — 25 січня 2021 р.)

Моделльні уявлення Кана-Гілліарда поширено на опис спінодального розпаду напівпровідникових твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , вирощених на підкладці InP. Енергію пружної деформації тонкого шару твердого розчину розраховували за умови його когерентного спряження з масивною підкладкою InP. Надлишкову енергію змішання компонентів у твердій фазі моделювали відповідно до моделі простих розчинів, коли враховували одночасне заміщення компонентів у металевій та металоїдній підгратках структури сфалериту. Систему диференціальних рівнянь, що описує варіації складу твердого розчину після його спінодального розпаду, розв'язували числовими методами для різних термодинамічних умов. Температурно-концентраційні діапазони, у яких реалізуються умови виникнення режиму з коливаннями перенасиченого метастабільного стану твердої фази, знаходили аналізом фазового портрета отриманої системи диференціальних рівнянь. Знайдено термодинамічні умови синтезу, що супроводжуються мікроколиваннями складу твердого розчину. Показано, що поява таких коливань (ефект модуляції складу матеріалу) зумовлюється взаємним переходом усієї надлишкової термодинамічної енергії змішання нестійкої твердої фази в енергію пружних напружень когерентно спряжених шарів матеріалу, що розпадається (резонанс енергій). Результати обчислень параметрів коливань зіставляються з даними про ефект стабілізації складу, який спостерігається експериментально під час отримання пружно напружених гетероструктур  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  — підкладка InP. Також ретельно досліджено діапазон термодинамічних параметрів системи росту, який забезпечує появу ефекту модуляції складу твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ .

**Ключові слова:** тверді розчини, напівпровідники  $A^3B^5$ , структура кристалів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.1601>

### ВСТУП

Використання чотирикомпонентних твердих розчинів системи  $A^3B^5$  як активного шару гетеропереходу дозволило реалізувати незалежне керування кристаліграфічними та оптичними параметрами гетероструктури. Це дало змогу створити високоефективні оптоелектронні прилади на основі монокристалічних гетеропереходів, що мають властивості ідеального контакту для різних діапазонів довжин хвиль. Подальше вдосконалення експлуатаційних характеристик приладів пов'язано з використанням у них надтонких шарів матеріалу з підвищеною структурною досконалістю. Задовольнити ці вимоги можна істотним зниженням температури синтезу шарів, що зумовлює не лише менші швидкості фазоутворення, а й веде до зниження як концентрацій власних термодинамічних дефектів у матеріалах, так і ймовірності їх забруднення сторонніми домішками. Водночас зниження температури росту обмежене можливістю виходу фігуративної точки, коли вона рухається фазовою діаграмою у процесі кристалізації, із зони існування однофазного твердого розчину. Перехід системи в зони термодинамічної нестабільності фази су-

проводжується її спінодальним розпадом, наслідком якого є формування структур із мікроколиваннями складу матеріалу. Такі коливання виявляються експериментально як у трикомпонентних, так і в четвертих твердих розчинах системи  $A^3B^5$ . Цей ефект відомий як ефект модуляції складу твердого розчину [1–5]. Очевидно, що поява включень нових фаз спричиняє зміну оптоелектронних властивостей гетерокомпозиції [3]. Водночас процеси, що супроводжують спінодальний розпад, спричиняють формування періодичної за складом, а, отже, і за оптоелектронними властивостями структури. Така структура формується природно й може мати унікальні електричні й оптичні параметри [4, 6, 7]. Це стимулює теоретичний аналіз її формування. До того ж метою такого моделювання є пошук методів керування амплітудою й періодом цих коливань під час створення модульованої за складом структури для приладобудування.

Можливість реалізації формування періодичної за складом структури в потрійних і четвертих системах  $A^3B^5$  аналізували в теоретичних роботах [5–7]. До того ж, якщо застосування для опису цього ефекту в трикомпонентних розчинах аналітичного методу дало змогу пояснити появу мікроколивань складу шарів



[6, 7], то пряме чисельне розв'язання рівняння спінодального розпаду Кана-Гілліарда [5] дозволило показати, що за вказані коливання відповідає резонанс між енергією змішування компонентів й енергією пружно деформованих включень нової твердої фази, на які розпадається матеріал. Саме резонанс між цими енергіями відповідальний за істотне зростання амплітуди коливань складу до величини, яка може бути експериментально виявлена.

Серед четверних твердих розчинів  $A^3B^5$  особливе місце займає система  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ . Термодинамічні властивості й технологічні процеси його отримання досить ретельно вивчені на сьогодні. Однією з головних особливостей цих матеріалів є той факт, що найважливіші з практичного погляду його складу за найбільш типових температурних умов проведення процесу розташовані в безпосередній близькості до спінодалей розпаду на фазовій діаграмі стану системи. Згідно з теоретичними результатами багатьох авторів лінія ізоперіодичного заміщення твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  сполукою  $InP$  найближче проходить до спінодальної поверхні, коли склад матеріалу призначений для роботи на довжині хвилі 1.4 мкм [1, 8]. Тоді як найважливіші з практичного погляду складу матеріалів, що використовуються у ВОЛЗ, функціонують на довжинах хвиль 1.3 і 1.55 мкм. Із огляду на це стає зрозуміло, що інтенсивне і прецизійне дослідження як технологічних процесів отримання матеріалу, так і його властивостей у цьому інтервалі складу й дозволило виявити мікроколивання складу твердого розчину або, інакше кажучи, ефект модуляції його складу [1–4, 6, 7]. Викладені міркування спонукають до необхідності подальших теоретичних досліджень спінодального розпаду в четверних напівпровідникових твердих розчинах класу  $A^3B^5$ .

## І. ЕЛЕМЕНТИ ТЕРМОДИНАМІКИ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ НАПІВПРОВІДНИКІВ $A^3B^5$

Термодинамічний опис спінодального розпаду четверних твердих розчинів напівпровідників класу  $A^3B^5$  базувався на числовому розв'язуванні класичних рівнянь Кана-Гілліарда [9–11]. Саме моделю-

вання розпаду нестабільних фаз на основі методу Кана-Гілліарда в різних його модифікаціях для різних твердих розчинів металів [17–19] виявилось найбільш плідним для отримання термодинамічної інформації про розпад. Розгляньмо спінодальний розпад четверного твердого розчину системи  $A^3B^5$  як процес, що відбувається у двох енергетично слабо зв'язаних підсистемах, утворених металевою й металοїдною підґратками структури сфалериту. Тоді варіації складу твердого розчину в кожній підґратці можна пов'язати зі зміною вільної енергії всієї твердої фази. У цій ситуації остаточний (стаціонарний) розподіл складу в кожній з підґраток описується такою системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(x, y)}{\partial x} - \beta_1 \frac{d^2 x}{dz^2} - \mu_1 &= 0, \\ \frac{\partial G(x, y)}{\partial y} - \beta_2 \frac{d^2 y}{dz^2} - \mu_2 &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $G(x, y)$  — залежність вільної енергії Гіббса чотирикомпонентної твердої фази від її поточного складу  $x, y$ ;  $\beta_{1,2}$  — коефіцієнти розкладу в степеневий ряд вільної енергії Гіббса в неоднорідному за складом твердому розчині [10],  $z$  — координата по кристалу вздовж обраного кристалографічного напрямку.

Сталі величини  $\mu_1$  та  $\mu_2$ , які з'явилися після інтегрування рівняння Кана-Гілліарда для стаціонарного стану, у роботі [11] інтерпретуються як хімічні потенціали у відповідній підґратці (підсистемі) твердої фази, що кристалізується в структурі сфалериту.

Для застосування зазначених рівнянь до опису спінодального розпаду в четверних системах, у яких відбувається заміщення компонентів у кожній з підґраток структури сфалериту, необхідно мати аналітичну форму залежності надлишкової енергії Гіббса від складу матеріалу. Найбільш доцільний метод опису енергетичного стану твердої фази напівпровідників  $A^3B^5$  ґрунтується на моделі простих розчинів [12, 14]. Згідно з цими уявленнями надлишкову енергію змішування компонентів у твердій фазі за одночасного заміщення компонентів у двох підґратках структури сфалериту записуємо в такій формі [1, 12]:

$$G^m = RT [x \ln x + y \ln y + (1-x) \ln(1-x) + (1-y) \ln(1-y)] + \alpha_{12}^S x(1-x) + \alpha_{34}^S y(1-y) + \alpha_C^S xy, \quad (2)$$

де  $\alpha_{12}^S, \alpha_{34}^S$  — зведені енергії змішування (параметри взаємодії) між металевими й металοїдними компонентами у відповідних підґратках структури сфалериту;  $\alpha_C^S$  — комбінація енергій парних взаємодій між найближчими тетраедрично координованими атомами, які розміщені в різних підґратках.

Відповідно до моделі простого розчину, параметр  $\alpha_C^S$  обчислюємо за формулою

$$\alpha_C = \Delta S_{14}^F (T_{14}^F - T) + \Delta S_{23}^F (T_{23}^F - T) - \Delta S_{13}^F (T_{13}^F - T) - \Delta S_{24}^F (T_{24}^F - T) + 0.5 (\alpha_{13}^\ell + \alpha_{24}^\ell - \alpha_{23}^\ell - \alpha_{14}^\ell), \quad (3)$$

де  $\Delta S_{ij}^F, T_{ij}^F$  — ентропія й температура плавлення сполуки  $ij$ , що входить до твердого розчину,  $\alpha_{ij}^\ell$  — параметри взаємодії між сполуками  $ij$  бінарної сполуки в рідкій фазі. У наведеному виразі стосовно твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  використана така індексація: Ga — 1; In — 2; P — 3; As — 4.

Принципово важливо зазначити, що енергія взаємобміну між атомами металевих компонентів залежить від складу неметалевої підґратки й навпаки. Для врахування цього ефекту й точнішого опису фазових рівноваг у четверних системах зазначеного типу параметри  $\alpha_{ij}^S$  розглядають як лінійні функції складу [1, 12]:

$$\begin{aligned}\alpha_{12}^S &= y\alpha_{AC-BC} + (1-y)\alpha_{AD-BD}, \\ \alpha_{34}^S &= x\alpha_{AC-AD} + (1-x)\alpha_{BC-BD}.\end{aligned}$$

Саме такий підхід дозволив успішно змоделювати енергетичний стан твердої фази й цілком задовільно описати  $p-T-X$  фазові рівноваги в багатоконпонентних системах  $A^3B^5$  [1].

Наслідком спінодального розпаду є поява в породжувальній ґратці включень нової фази, ПКГ (період кристалічної ґратки) яких відрізняється від періоду ґратки вихідної матриці матеріалу. Тоді у виразі для загального енергетичного балансу системи необхідно врахувати пружну енергію когерентно зв'язаних фаз. Для розрахунку цієї компоненти енергії твердої фази доцільно скористатися виразами з праць [1, 13], де вони отримані для різної кристалографічної орієнтації когерентно зв'язаних шарів. Оскільки в цій статті розглядаємо моделювання ефекту модуляції складу в шарах твердих розчинів  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , осаджених на підкладці InP (111), то надалі наводимо тільки вираз для розрахунку питомої енергії саме для шару зазначеної кристалографічної орієнтації:

$$g_{(111)}^{el} = \frac{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}} \epsilon^2 \equiv \lambda_{111} \left( \frac{a - a_S}{a_S} \right)^2,$$

де  $a$ ,  $a_S$  — поточний ПКГ шарів матриці твердого розчину та ПКГ масивної підкладки (надалі  $a_S$  — ПКГ  $\text{InP}$ , табл. 1);  $\lambda_{111}$  — комбінація модулів пружності [4],  $\epsilon$  — відносна деформація.

Для коректного додавання надлишкової енергії фази, знайденої методами термодинаміки фазових рівноваг, із пружним складником необхідно перерахувати питому пружну енергію в мольну. Цей взаємозв'язок для одного моля деформованого кристала зі структурою сфалериту визначається такою залежністю [1, 13]:

$$G^{ex} = g^{el} V_m = \lambda_{111} \frac{a(a - a_S)^2}{4},$$

де  $V_m = N_0 a^3 / 4$  — молярний об'єм твердої фази для структури сфалериту,  $N_0$  — число Авогадро.

Зазначимо, що вказані вирази для енергії змішування і пружної енергії для деформованих включень уже записані для моля речовини, як це прийнято в термодинаміці. Це означає, що операція диференціювання виразу за мольним складом твердої фази вже виконана. Водночас необхідно врахувати, що операція частинного диференціювання за складом кожної з підґраток структури сфалериту залишає в шуканих виразах тільки компоненти енергії Гіббса, що належать до своєї підґратки. Отже, спільний розгляд енергії змішування компонентів й енергії пружно напружених виділень нової фази, дозволяє прийти до такої форми стаціонарних рівнянь, які адаптовані до опису спінодального розпаду в четверній системі:

$$\begin{aligned}\beta_1 \frac{d^2 x}{dz^2} &= RT [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + \alpha_{12}^S x(1-x) + \alpha_C^S yx \\ &+ \lambda_{111} N_0 a(a - a_S)^2 / 4 - \mu_1 \equiv F_1(x, y), \\ \beta_2 \frac{d^2 y}{dz^2} &= RT [y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] + \alpha_{34}^S y(1-y) + \alpha_C^S yx \\ &+ \lambda_{111} N_0 a(a - a_S)^2 / 4 - \mu_2 \equiv F_2(x, y).\end{aligned}\tag{4}$$

Задача повністю сформульована з урахуванням очевидного співвідношення для середньої концентрації компонента у твердому розчині:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{1}{L} \int_0^L x(z) dz, \\ \bar{y} &= \frac{1}{L} \int_0^L y(z) dz,\end{aligned}\tag{5}$$

де  $L$  — період коливань складу.

Останні з наведених рівнянь є наслідком умови збереження маси під час перерозподілу компонентів після розпаду пересиченої твердої фази. Остаточне формулювання крайової задачі з розрахунку розподілу складу твердого розчину за товщиною шару, який формується після розпаду, передбачає вибір граничних умов. Зазначимо, що для розв'язання системи з двох диференціальних рівнянь другого порядку необхідно задати умови, які дозволять знайти величини чотирьох констант інтегрування. Класичними граничними умовами для таких завдань є умо-

ви, що визначають величини початкової концентрації кожного компонента й величину їхніх похідних у точці  $z = 0$ . Саме вибір початкових умов компонента у твердому розчині дозволить задати концентраційний інтервал, у якому здійснюватиметься пошук розв'язку задачі. Що стосується величин похідних  $dx^s/dz(z = 0) = 0$ , то вони визначають положення точки, для якої задається величина початкової концентрації компонента. Якщо прийняти, що величина похідної дорівнює нулеві, то це означатиме, що на межі задається максимально можливе відхилення складу твердого розчину від його середнього значення. Із дотриманням висловлених міркувань остаточне формулювання задачі має додаткові умови:

$$\begin{aligned} x_{\text{поч}}^S &= x_0 = \text{const}, & \frac{dx(z=0)}{dz} &= 0; \\ y_{\text{поч}}^S &= y_0 = \text{const}, & \frac{dy(z=0)}{dz} &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Отже, диференціальні рівняння (4) з початковими умовами (6) й умовами збереження речовини (5) формують задачу, яка повністю характеризує розподіл складу в четвертих напівпровідникових твердих розчинах заміщення класу  $A^3B^5$ , що синтезуються в термодинамічних умовах, близьких до межі спінодального розпаду матеріалу.

## II. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ТА ПРУЖНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Як впливає з наведених термодинамічних положень, розподіл концентрації компонентів по шару твердого розчину після його спінодального розпаду визначається надлишковою енергією змішування компонентів у твердій фазі  $\alpha_i^S$  і пружними параметрами матриці твердого розчину, тобто пружними константами  $C_{ij}$ . Пружні параметри твердого розчину і ПКГ для його поточного складу моделювали з використанням лінійних апроксимацій, записаних для кожного з параметрів матеріалу, наприклад,  $a = xy$  ПКГ $_{GaP} + (1-x)y$ ПКГ $_{InP} + x(1-y)$ ПКГ $_{GaAs} + (1-x)(1-y)$  ПКГ $_{InAs}$ , аналогічно для  $C_{ij}$ . Необхідні для моделювання пружні константи для напівпровідникових сполук, що утворюють твердий розчин  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , подані в табл. 1.

Необхідні для розрахунку параметра  $a_C$  температури й ентропії плавлення вихідних бінарних сполук, а також параметри взаємодії рідких фаз для компонентів, що їх утворюють, запозичені з [1]. Дані за цими параметрами, які отримали різні автори, добре корелюють між собою, і їхня достовірність не викликає сумнівів. Це обґрунтовує їх застосування для термодинамічних розрахунків цієї роботи.

Справді, параметри, що характеризують надлишкову енергію змішування у твердій фазі, є визначальними не тільки для опису розподілу складу в рів-

няннях (5–6), але їхня величина тісно пов'язана з критичною температурою спінодального розпаду й положенням меж абсолютно нестабільних і метастабільних ділянок на діаграмі склад-температура системи [1, 14]. При цьому положення зазначених меж за своєю суттю і задають інтервали термодинамічних параметрів, де застосування цього аналізу обґрунтовано й результати його застосування найбільш інформативні. Термодинамічні параметри, що описують твердофазну взаємодію між компонентами матеріалу і є усередненими для інтервалу моделювання, наведені в табл. 2.

Сполуки	$C_{11}$ , ГПа	$C_{12}$ , ГПа	$C_{44}$ , ГПа	ПКГ, нм
GaP	141.2	62.6	70.5	0.54509
InP	102.2	57.6	46.0	0.58688
GaAs	118.1	53.2	59.4	0.56533
InAs	83.3	45.3	39.6	0.60586

Табл. 1. Параметри кристалічної ґратки початкових бінарних сполук, що утворюють твердий розчин  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  при  $T = 298$  К [1, 13].

Table 1. The parameters of crystal lattice for initial binary compounds composing the solid solution  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  at  $T = 298$  К [1, 13].

Початкова потрійна система	$\alpha_{i-j}^S$ , кДж/моль
$\alpha_{GaP-GaAs}^S$	1.67
$\alpha_{GaP-InP}^S$	14.65
$\alpha_{InP-InAs}^S$	1.67
$\alpha_{GaAs-InAs}^S$	12.56

Табл. 2. Параметри взаємодії між металевими й металоїдними компонентами у відповідних підґратках твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P_tAs_{1-y}$  [1].

Table 2. The parameters of interaction between metallic and metalloid compounds in corresponding sub-lattices of solid solution  $Ga_xIn_{1-x}P_tAs_{1-y}$  [1].

Відповідна прийнятим параметрам взаємодії величина критичної температури розпаду твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  має значення  $T_c = 1156$  К за складу матеріалу  $x_c = 0,515$ ,  $y_c = 0,55$  мол.дол. [1, 8]. Результати розрахунків, проведених у роботах [1, 8], підтверджують раніше висловлене міркування, що для твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , ізоперіодичних до підкладки InP, термодинамічні умови вироцнення шарів виявляються дуже близькими до меж нестабільних станів твердої фази матеріалу.

## III. МАТЕМАТИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЗАДАЧІ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ

Рівняння (4–6) для розрахунку перерозподілу компонентів за відповідними підґратками твердого розчину є системою інтегро-диференціальних нелінійних

рівнянь. Нелінійність цих рівнянь пов'язана з використанням у їхній правій частині не тільки енергії змішування, що описує взаємодію компонентів, наявних у різних підґратках структури сфалериту (компонента, що містить множник  $\alpha_C^S$ ), але досить складної комбінації лінійних виразів, які описують взаємозв'язки між складом матеріалу та його термодинамічними і пружними властивостями). Така постановка задачі робить її досить складною і взаємозалежною. Для розв'язання такої системи рівнянь були використані числові методи, які, зокрема, включали розробку математичного та програмного забезпечення розв'язання задачі.

Незважаючи на те, що ця система рівнянь нелінійна, для знаходження особливих ділянок (вхідних параметрів, у яких повинні спостерігатися періодичні розв'язки задачі, можна скористатися методами якісного аналізу динамічних систем.

Перш ніж переходити до аналізу енергетичних складників в отриманих рівняннях, наведемо огляд різних підходів, які можуть бути реалізовані під час розрахунків пружної енергії системи деформований шар — масивна підкладка. Зокрема, у праці [5] під час моделювання спінодального розпаду в системі  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ —підкладка GaAs величину пружної компоненти вільної енергії твердої фази визначали, коли параметри кристалічної матриці твердого розчину розраховували через усереднений за амплітудою коливань склад матеріалу, тобто через величину  $\bar{x}$ . На практиці розрахунків це означало, що всі пружні константи та поточний ПКГ шару були функціями усередненого складу матеріалу. З математичного погляду, це означало наявність жорстких взаємозв'язків між усіма компонентами рівнянь. Така ситуація, природно, ускладнювала завдання, особливо щодо питань збіжності використовуваних алгоритмів.

Водночас пружні властивості кристалічної ґратки можна розраховувати, використовуючи поточні значення складу твердого розчину. Це означає, що всі параметри кристалічної ґратки можуть бути розраховані безпосередньо в циклі розв'язання диференціальних рівнянь без використання операції інтегрування (усереднення). Останнє означає, що інтегродиференціальна проблема розпадається на дві незалежні задачі. Одна з них полягає в розв'язанні системи суто диференціальних рівнянь. Інша зводиться до обчислення усередненого складу твердої фази [формули (5)] і пов'язаної з цим складом невідповідності ПКГ за формулою  $(a - a_S)100\%/a_S$ . Результати такого інтегрування необхідні для зіставлення розрахунків з експериментом.

З математичного погляду, а також можливостей простішої програмної реалізації вказаної задачі, другий підхід виявляється ліпшим. Тому саме підхід, коли всі параметри КР є функціями поточного складу матеріалу, ліг в основу розробленого алгоритму розв'язання задачі.

Ці фізичні й математичні міркування визначають доконечність аналізу поведінки лівої частини виразів (4), тобто функцій  $F_1(x, y)$  і  $F_2(x, y)$ , з метою як

знаходження нулів (стаціонарних точок цих виразів), так і встановлення їхньої поведінки в околі цих точок. Природно, що енергію пружних деформацій у плівці розраховували стосовно до ПКГ масивної підкладки з InP (111). Необхідно вказати, що, як і у випадку трикомпонентного твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , когерентно сполученого з підкладкою GaAs [5], величина енергії пружних деформацій шарів здебільшого істотно перевищує надлишкову енергію змішування твердої фази. Тому основний внесок в енергетичний баланс системи формується саме за рахунок енергії пружної деформації тонкої плівки. Це пояснює відсутність точок екстремумів (перегину й максимуму) на залежності надлишкової енергії системи від її складу, які властиві для фази, що перебуває в термодинамічно нестабільному стані [9–11]. На рис. 1 показано типовий вигляд функцій  $F_1(x, y)$  і  $F_2(x, y)$  для температури розпаду 873 К.

Із рис. 1 випливає, що загалом для цієї системи рівнянь є чотири стаціонарні точки, для яких одночасно виконуються умови  $F_1(x, y) = F_2(x, y) = 0$ . Ці точки на рис. 1 позначені як  $C_i$ . Аналіз поведінки зазначених функцій в околах точок  $C_1$  і  $C_4$  показав, що знак першої похідної від цих функцій за складом твердого розчину виявляється позитивним. Це означає, що якщо система у своїй термодинамічній еволюції виявилася близькою до околу цих точок, то єдино можливим способом зміни складу в напрямку до стабільного рівноважного стану системи буде його зміна за аперіодичним процесом. У такій ситуації поява коливань складу твердого розчину й умови для виникнення ефекту модуляції складу відсутні. Тому цих станів системи для пошуку умов виникнення модуляції складу в розрахунках не розглядали.

Інша ситуація складається, коли система перебуває в станах, близьких до точок  $C_2$  і  $C_3$ . Для цих станів величина знака похідних негативна. Це означає, що під час відхилення системи від свого рівноважного стану в ній виникають термодинамічні сили, які прагнуть повернути її в початковий стан. Природно, що ці сили пов'язані з появою пружних деформацій, які виникають у щойно утворених включеннях твердої фази. Для стану системи, яка є поблизу точки  $C_3$ , характерно суттєве відхилення складу, а відповідно, і ПКГ твердої фази від ПКГ підкладки. Величина цієї невідповідності досягає одиниць відсотків, що дуже багато. Сподіватися на те, що за таких величин невідповідності ПКГ в гетероструктурі збережеться когерентне сполучення фаз, немає жодних підстав. Справді, оцінка критичних товщин плівки, за яких ще можливо її когерентне спряження з масивною підкладкою, показує, що ця величина істотно менша від товщини шарів, нарощених навіть нанотехнологіями [1]. Тому стан системи, відповідний точці  $C_3$ , не може бути реалізований на практиці. Стосовно виконаного аналізу це означає, що стан системи в околі точки  $C_2$  становить найбільший інтерес і саме в околі цього стану потрібно шукати періодичні розв'язки системи рівнянь (4).

Необхідно вказати таку важливу особливість вза-

емного розташування енергетичних залежностей  $F_1(x; y)$  і  $F_2(x; y)$  і (рис. 1) зі спінодалями і бінодалями розпаду твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , відомості про стан яких дано в [1–4, 8]. Безпосереднє порівняння розташування нулів надлишкових енергетичних функцій, які використовуються в системі (4), з лініями фазової діаграми стану матеріалу неправомерно, тому що вони описують різні термодинамічні процеси. Справді, розрахунок положень спінодалей та бінодалей розпаду передбачає врахування в термодинамічній взаємодії тільки хімічної компоненти надлишкової енергії твердої фази. Тоді як процес спінодального розпаду передбачає участь у взаємодії пружної енергії включень нової фази. Із цього погляду, розташування нулів функцій  $F_1(x, y)$  і  $F_2(x, y)$  значною мірою претендує на опис розміщення когерентних спінодалей системи [1]. Однак таке порівняння корисне, оскільки з нього випливає, що інтервали станів, де повинні спостерігатися коливання складу твердого розчину і, отже, проявлятися ефект модуляції складу, розташовані саме в ділянках між спінодалями й бінодалями розпаду матеріалу. Це зумовлює зміщення акценту в подальших дослідженнях саме на склади твердого розчину, що перебувають у метастабільній зоні, тобто між бінодаллю і спінодаллю розпаду твердої фази за обраної температури.

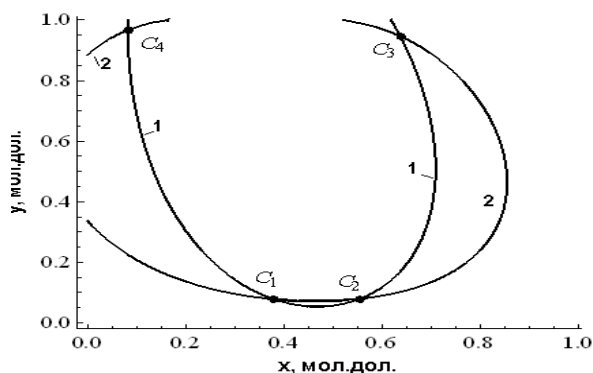


Рис. 1. Концентраційні умови, що забезпечують  $F_1(x; y) = 0$  (крива 1) і  $F_2(x; y) = 0$  (крива 2) за температури 873 K і положення стаціонарних точок  $C_i$  для системи (4) у квадраті складів твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , когерентно сполученого з підкладкою InP (111). Параметри  $\mu_1 = -2300$  Дж/моль,  $\mu_2 = -2340$  Дж/моль.

Fig. 1. Concentration conditions providing  $F_1(x; y) = 0$  (curve 1) and  $F_2(x; y) = 0$  (curve 2) at a temperature 873 K and the positions of the fixed points  $C_i$  of system (4) in the square of compositions of solid solution  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , which is coherently conjugated with the InP (111) substrate. Other parameters are as follows  $\mu_1 = -2300$  J/mol,  $\mu_2 = -2340$  J/mol.

Не менш важливою особливістю термодинамічної ситуації під час осадження твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  на підкладці InP є таке. Зіставлення положення спінодальної кривої з [1, 8] з положенням ліній нулів функцій  $F_1(x, y)$  і  $F_2(x, y)$  показує, що за типових температур синтезу шарів вони розташовані в безпосередній близькості й навіть перетина-

ють лінію ізоперіодичного заміщення твердого розчину з підкладкою InP. Така ситуація створює передумови для прояву ефекту модуляції складу в шарах, вирощених у таких термодинамічних умовах. Однак зазначений факт усе ж не можна розглядати як достатню умову виникнення коливань складу в шарі. Висловлені міркування про реалізацію коливального режиму розпаду дозволяють зробити висновок про можливі амплітуди коливань складу твердого розчину в ситуації, коли спостерігається ефект модуляції складу. Справді, виходячи з висловлених вище міркувань про величини критичних деформацій у плівці, застосування наведених рівнянь має обмежуватися досить малими амплітудами коливань в околі точки рівноваги. Водночас із експериментів досліджень ефекту модуляції складу твердих розчинів відомо, що форма коливань складу істотно відрізняється від гармонічної й досить близька до прямокутної (утворення концентраційних доменів [1–4, 9–11]). Поява таких типів коливань можлива тільки в тому разі, якщо в початкових рівняннях суттєво проявляються нелінійні компоненти. Це можливо, коли амплітуди коливань будуть досить великими й чітко проявиться залежність пружних і термодинамічних властивостей твердої фази від її складу. Такі умови реалізуються, якщо обидві коливальні підсистеми будуть близькими до умов резонансу між енергією пружної деформації включень і надлишковою енергією змішування компонентів твердої фази. Найбільш ефективний метод остаточного пошуку інтервалів початкових параметрів  $(x_0, y_0, \mu_1, \mu_2)$  системи (4), коли в ній спостерігатимуться коливальні режими, ґрунтується на побудові фазового портрета для системи диференціальних рівнянь (4). Саме такий підхід показав свою ефективність для пошуку умов виникнення коливань складу під час моделювання спінодального розпаду в трикомпонентній системі  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  [5].

Відповідно до зазначеного підходу за фіксованих сталих  $\beta_{1,2}$  і  $\mu_{1,2}$ , можна було отримати кількісну інформацію про поведінку шуканих похідних. Водночас у задачі про пошук інтервалу параметрів системи, де спостерігатимуться періодичні розв'язки розглянутої системи диференціальних рівнянь, достатнім є відстежити якісно ці залежності. Тому конкретні величини констант  $\beta_{1,2}$  на цьому етапі аналізу не мають інформаційної цінності. У такій ситуації для спрощення розрахунків доцільно прийняти  $\beta_1 = \beta_2 = 1$ , а про характер графіків для похідних судити за графіками для їхніх безрозмірних аналогів. Природно, що в ролі незалежної змінної в аналізі обрано склад твердого розчину. Такий вибір координатних осей також відповідає і вимогам побудови фазового портрета розглянутої системи диференціальних рівнянь.

Параметром, що формує набір ліній рівня (ізоенергетичних ліній), є величина повної енергії системи  $E_{\text{total}} = E_{\text{el}} + E_{\text{ex}} + \mu_1 + \mu_2$ , а вхідними параметрами для їх побудови слугують величини  $\mu_{1,2}$ . Розрахунки показують, що в переважній кількості випадків, що відповідає довільному вибору величин констант інтегрування, фазова траєкторія виявляється

розімкнutoю. Це означає, що отримати умови періодичних змін складу, тобто спостерігати ефект модуляції складу, можливо тільки в суворо визначених діапазонах варіацій зазначених параметрів. Такі фазові портрети як з розривними фазовими траєкторіями, так і з замкнутими ми спостерігали для потрібної системи Ga-In-P [5].

Фазовий портрет для системи диференціальних рівнянь, які моделюють спінодальний розпад у четвертій системі, є багатомірним, але на першому етапі аналізу його особливостей достатньо розглянути його проєкції на координатні площини складу твердої фази. Типовий вигляд проєкцій фазового портрета системи (4) зображено на рис. 2, який описує коливальні режими системи в околі стаціонарного стану  $C_2$ .

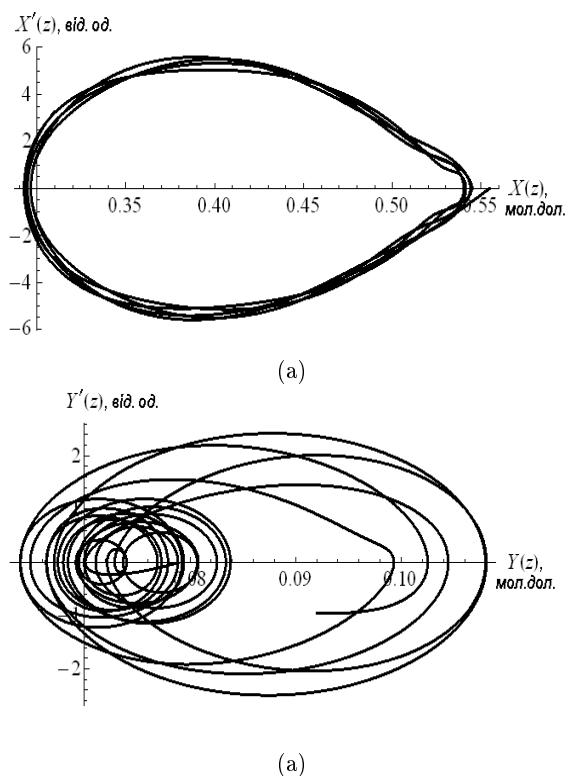


Рис. 2. Проекція на площину  $(X; X')$  (a) та площину  $(Y; Y')$  (b) фазового портрета системи (4), обчисленого в околі стаціонарної точки  $C_2$  за температури 873 K для орієнтації підкладки (111) та значень параметрів  $\mu_1 = -2300$  Дж/моль,  $\mu_2 = -2340$  Дж/моль.

Fig. 2. The projection onto the plane  $(X; X')$  (a) and onto the plane  $(Y; Y')$  (b) of the phase portrait of system (4), evaluated in the vicinity of the fixed point  $C_2$  at a temperature 873 K for the substrate orientation (111), when the parameter values are as follows  $\mu_1 = -2300$  J/mol,  $\mu_2 = -2340$  J/mol.

Типові фазові портрети системи (4) мають принципові відмінності від фазових портретів для потрібної системи [5]. Відповідно до теорії диференціальних рівнянь, для автономної системи рівнянь (4) характерними є так звані квазіперіодичні розв'язки, які загалом не мають фіксованого періоду [15] як, наприклад, сума двох гармонічних функцій з несумірними періо-

дами. Відсутність точного періоду в таких зв'язаних коливальних процесах неважко пояснити, використовуючи уявлення класичної коливальної системи, де діють неконсервативні сили.

У разі двох зв'язаних коливальних підсистем відбувається неперервний обмін енергіями між металевою й металоїдною підґратками структури сфалериту, що спричиняє появу неперервних варіацій періоду коливальних складів. Із математичного погляду, вказаний ефект передусім пов'язується з появою в початкових рівняннях компоненти енергії у вигляді функції складу кожної з підґраток  $\alpha_C^S x y$ . Необхідно також указати й на залежність самих наведених енергій змішування компонентів в одній із підґраток від складу іншої. Цю особливість енергетичної взаємодії в системі враховували в залежностях параметрів  $\alpha_{12}^S$ ,  $\alpha_{34}^S$  від складу твердого розчину. До сказаного додамо також наявність залежностей пружних констант  $i$ , отже, пружної енергії в кожній підґратці від складу іншої, що з нею взаємодіє. Отже, можна стверджувати, що складне перетікання енергій між підсистемами знайшло своє відображення у квазіперіодичності коливальних складів твердого розчину та в їхній складній формі, що проявляється на фазових портретах спостережуваних режимів у системі.

Зокрема, на рис. 2 зображено проєкції фазових траєкторій, які описують розподіл коливальних складів в підґратках протягом 5 перших періодів. Зазначене явище знайшло своє відображення в деякому розсіянні ліній на графіку щодо своєї "середньої" фазової траєкторії для змінної  $x$  (рис. 2, a). Для таких самих умов коливальний процес у металоїдній підґратці структури сфалериту описується більш нерегулярною траєкторією (рис. 2, b). Однак і в цьому разі його фазову траєкторію можна характеризувати деяким домінуючим періодом, тобто інтервалом часу, протягом якого параметри системи змінюються в околі свого певного стаціонарного стану. Зазначені особливості коливальних процесів є атрибутами квазіперіодичних коливальних процесів [15], коли через відносно не дуже сильну енергетичну взаємодію між коливальними підсистемами варіації періоду коливальних процесів усе ж не дуже великі.

Відсутність періодичності в коливаннях вносить деяку невизначеність у розрахунки середніх складів твердого розчину відповідно до виразів (5) через невизначеність самої величини періоду  $L$ . Водночас такі дані необхідні для зіставлення розрахункових й експериментальних результатів за складом твердого розчину. Проблема була розв'язана усередненням складу твердого розчину, який змінюється внаслідок прояву ефекту модуляції складу за 5 умовних періодів. Підвищення точності розрахунків середніх складів  $i$ , відповідно, середнього неузгодженості ПКГ в гетероструктурі видається недоцільним через неточності експериментального вимірювання самих зазначених величин [1-4].

Єдиними параметрами моделі, які визначають фазову траєкторію, є параметри  $\mu_1, \mu_2$ . Саме вони відповідають за положення функції надлишкових енергій щодо площини складів  $x - y$  і, як наслідок, задають

амплітуду коливань складу у своїх підгратках твердої фази. Виконані дослідження впливу параметрів  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  на форму траєкторій показали, що їхні абсолютні величини задають положення самої точки  $C_2$ , в околі якої спостерігаються коливальні розв'язки рівнянь, а різниця між ними контролює амплітуду коливань.

Водночас близькість або рівність нулевій надлишкової енергії у кожній підгратці структури сфалериту з фізичних позицій означає, що в системі реалізуються найсприятливіші умови повного переходу надлишкової енергії змішання, яка ініціює розпад фази, в енергію пружних деформацій включень нової фази. При цьому повна рівність зазначених енергій означає появу ефекту своєрідного резонансу. Це дозволяє сподіватися, що в коливаннях з великими амплітудами чітко проявляться нелінійні властивості рівнянь (4). Висловлене припущення знайшло своє підтвердження розрахунками, коли завдяки резонансу система рівнянь стала проявляти свої нелінійні властивості й форми коливань ставали дуже складними. Розрахунки також показують, що таке явище спостерігається в дуже вузькому інтервалі зміни параметрів  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  та складу твердого розчину, для якого розпад моделюється. Зокрема, зміна повної енергії системи на величину навіть на рівні 1% може відвести систему від резонансного коливального режиму. Очевидно, що дослідження поведінки розв'язків системи рівнянь (3–5) у зазначених умовах викликає особливе зацікавлення. Це було виконано в роботі через пошук розв'язків задачі, коли початкові значення вхідних параметрів системи  $x_0$ ,  $y_0$  і  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  забезпечували перебування системи в безпосередній близькості до резонансної точки  $C_2$ .

До того ж аналіз положення точки  $C_2$  за температури 850 K на термодинамічній діаграмі стану температура-склад фаз [1, 8] показує, що система перебуває безпосередньо поруч із спінодаллю розпаду й потрапляє в зону метастабільного стану, що розташована між спінодальною й бінодальною поверхнями. Як зазначено в попередніх наших роботах [1, 13], поблизу меж нестабільних станів спостерігалася поява складів четвертих твердих розчинів  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  на підкладці InP, з аномально високою чутливістю до малих змін параметрів проведення процесу вирощування. Подібна ситуація спостерігається і в цьому випадку, коли система була поблизу точки  $C_2$  і розв'язок задачі показує різке зростання амплітуди коливань у розподілі складу по товщині півки.

Висловлені міркування й досвід розрахункової роботи для такої задачі в потрійній системі  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  дозволили побудувати такий алгоритм розв'язання поставленої інтегро-диференціальної задачі (3–5). Розв'язання задачі починалося з розрахунку термодинамічних і пружних властивостей твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  для заданого початкового складу матеріалу. Потім для попередньої оцінки можливих значень початкових складів  $x_0$ ,  $y_0$  і параметрів  $\mu_i$  у "ручному" режимі аналізували положення графіка повної енергії системи з пошуком нулів функцій

$F_{1,2}(x, y)$ . На рис. 1 положення таких точок, що забезпечують умови рівноваги в системі, позначено точками  $C_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$ . Згідно з попереднім аналізом, набір вхідних даних, що мають фізичний зміст, для розрахунків потрібно вибирати в околі точки  $C_2$ . Основу числового методу інтегрування рівняння становив стандартний метод Рунге-Кутта. Далі отримані залежності  $x(z)$  і  $y(z)$  надходили в блок свого середнього значення, розрахованого інтегруванням знайдених залежностей за усередненим періодом коливань відповідно до формул (4). Ці дані слугували базовими для зіставлення розрахунків експериментів щодо амплітуди коливань в ефекті модуляції складу. Розроблений алгоритм ліг в основу програмного забезпечення для моделювання процесу спінодального розпаду, тобто ефекту модуляції складу під час формування гетероструктур на основі четвертого твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  і підкладки InP [2–4].

Моделювання спінодального розпаду, коли матеріал когерентно пов'язаний з підкладкою InP, а значення температур, використаних в обчисленнях, майже збігаються з температурами спінодалей розпаду твердої фази, забезпечують умови застосовності моделі Кана-Гілліарда до опису спінодального розпаду в зазначеній системі. Справді, проведення обчислень за термодинамічних умов, які є безпосередньо поруч із межами нестабільності фази за незначної неузгодженості ПКГ в гетероструктурі, забезпечують як незначне відхилення вільної енергії фази від свого стабільного стану, так і обмежують амплітуду коливань складу матеріалу умовами існування його пружно деформованого стану.

#### IV. МОДЕЛЮВАННЯ ЕФЕКТУ МОДУЛЯЦІЇ СКЛАДУ ПІД ЧАС ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ -InP

Розроблені термодинамічні уявлення про спінодальний розпад застосовували до умов формування гетероструктури на основі твердих розчинів  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  — підкладка InP (111). Для цієї системи твердих розчинів є експериментальні результати про виявлення ефекту модуляції складу матеріалу, повідомляються деякі дані про параметри коливань складу, наводяться відомості про технологічний процес їх синтезу різними епітаксійними методами, які розрізняються температурно-часовими режимами [2–4].

На першому етапі моделювання здійснено пошук параметрів моделі, які забезпечували б найліпшу відповідність розрахунків наявним експериментам. Як уже зазначалося, підгінними параметрами моделі є параметри степеневого розкладу вільної енергії неоднорідного за складом твердого розчину  $\beta_{1,2}$ , сталі  $\mu_{1,2}$  і вихідний склад матеріалу  $(x_0, y_0)$ . Параметри  $\beta_{1,2}$  задають лише період коливань складу твердого розчину в кожній із підграток структури сфалериту. Водночас сталі  $\mu_{1,2}$  задають положення нулів енергетичних функцій  $F_{1,2}$  і контролюють величину амплі-



туди коливальних процесів у відповідних підґратках. Природно, що вибір величини цих параметрів здійснювали за їхнім фізичним змістом.

Так, для оцінки величин параметрів  $\beta_{1,2}$  використано експериментальні дані про період коливань складу і, відповідно, ПКГ як у шарах твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , осадженого на підкладку з GaAs (111) з власної рідкої фази [5], так і в гетероструктурі на основі твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  і підкладки InP (111). Відповідно до експериментальних даних [2–4, 16], вирощені шари мали середній період зміни свого складу на рівні 200–300 нм. Цей результат з періоду коливань повідомляється як для потрійного, так і четвертого твердого розчину. З огляду на невисоку точність указаних даних з періоду коливань та неповноти інформації щодо температурно-часових умов синтезу шарів, під час подальшого моделювання спінодального розпаду прийнято  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$  і далі, як у роботі [5] для системи  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ , вибрано  $\beta = 1.4 \cdot 10^5$  Дж/моль. Оскільки температури синтезу матеріалу на підкладках GaAs і InP різні і становлять у першому випадку близько  $750^\circ\text{C}$ , а в другому —  $650^\circ\text{C}$ , то за такого припущення автоматично передбачається, що параметри в справжніх розрахунках не залежать від температури. Згідно із засадничими роботами [9–11], параметри є коефіцієнтами розкладу вільної енергії Гіббса твердої фази за її складу і, природно, залежать від температури. Проте видається, що на поточній стадії теоретичного дослідження ефекту модуляції складу в напівпровідникових матеріалах усе ж таке спрощення задачі цілком виправдане, оскільки тільки такий підхід дає змогу отримувати кількісні дані про досліджуваний ефект.

Основні результати моделювання ефекту модуляції складу в гетероструктурі на основі твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  і підкладки InP (111) наведені на рис. 3, 4. Типовий розподіл складу й невідповідності періодів ґраток у гетероструктурі наведено залежно від математичного параметра  $U = \beta^2 z$  і від реальної координати, спрямованої перпендикулярно до площини (111). З рис. 3–4 видно квазіперіодичну структуру розподілу складу твердого розчину. Ретельне порівняння форм коливань складу дозволяє знайти відмінності між параметрами навіть сусідніх коливань. Так, на рис. 3 цілком чітко видно варіацію періодів коливань. Протяжність напівхвилі коливання близько  $U = 0.22$  виявляється дещо більшою, ніж, наприклад, напівхвилі за  $U = 0.55$ . Якщо форма кривих для варіації складу в металевій підґратці (функції  $x(z)$ ) у різних ділянках простору виявляються приблизно однаковими, то для коливального процесу в металоїдній підґратці (функції  $y(z)$ ) спостерігаються не тільки різні величини максимальних відхилень складу, а й відмінність у формі коливань під час поширення їх кристалом. Справді, в околі величини трьох локальних максимумів, які розташовуються за мінімуму вмісту фосфору у твердому розчині, істотно відрізняються від своїх аналогів, які розташовуються за  $U = 0.55$ . Зазначимо, що складна форма коливального процесу в металоїдній підґратці твердої фази, тобто скла-

дна форма функції  $y(z)$ , знайшла своє відображення у своєрідній складній формі фазового портрета для зміни цього параметра системи на рис. 2b.

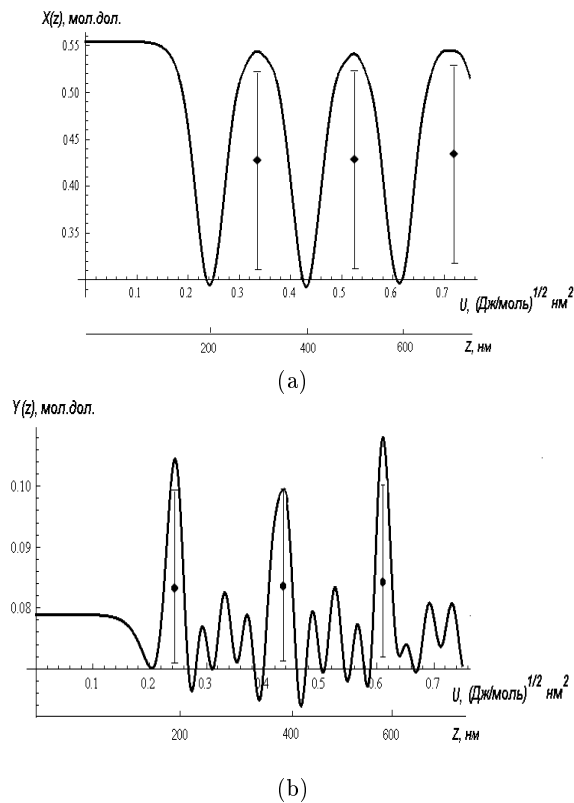


Рис. 3. Розподіли компонент  $X$  (а) та  $Y$  (б) складу твердого розчину  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , когерентно спряженого з підкладкою InP (111), за температури 873 К. Для обох профілів параметри  $\mu_1 = -2300$  Дж/моль,  $\mu_2 = -2340$  Дж/моль;  $x_0 = 0.554731$  мол. дол.;  $y_0 = 0.078926$  мол. дол. Експериментальні дані про амплітуду коливань складу взято з праць [2–4, 16].

Fig. 3. The distributions of components  $X$  (a) and  $Y$  (b) of a composition of the solid solution  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ , coherently conjugated with the InP (111) substrate, at a temperature 873 K. For both profiles the parameter values are  $\mu_1 = -2300$  J/mol,  $\mu_2 = -2340$  J/mol;  $x_0 = 0.554731$  mol.fr.;  $y_0 = 0.078926$  mol.fr. Experimental data on the amplitude of composition variation are taken from the works [2–4, 16].

Концентраційні профілі компонентів твердого розчину в металевій і металоїдній підґратці структури сфалериту  $x(z)$  і  $y(z)$ , отримані в результаті розрахунків, істотно відрізняються від форми, відповідної гармонійним коливанням. Їхня форма більше нагадує прямокутні імпульси для коливань  $x(z)$ , або результат накладення двох прямокутних імпульсів для  $y(z)$ . Тому можна стверджувати, що розрахунковий результат рис. 3–4 ілюструє утворення концентраційних доменів у твердій фазі, коли її термодинамічний стан близький до границь спінодального розпаду. Зазначимо, що знайдені вхідні параметри для розрахунків рис. 3–4 у квадраті складів матеріалу розташовуються трохи лівіше від точки  $C_2$ , тобто лежать на поверхні, що описує резонанс між надлишковою

енергією змішування, яка викликає розпад твердого розчину, і пружною енергією, створюваною включеннями нової підсумкової фази. Близькість знайденого розв'язку до резонансного максимуму, коли амплітуди коливань стають великими, стало причиною прояви нелінійних властивостей системи диференціальних рівнянь розпаду.

Важливо ще раз наголосити, що шуканий розв'язок за початковим складом  $x_0, y_0$  у задачі, що розглядається, є на різкому резонансному максимумі. Тому навіть мала його варіація призводить до значної зміни розрахункової форми коливань складу. Це викликало необхідність указати величину шуканого параметра з досить високою точністю.

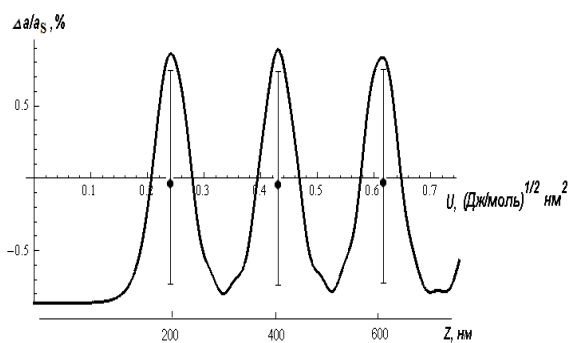


Рис. 4. Розподіл невідповідності ПКГ між шаром твердого розчину  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ . Значення параметрів такі самі, що і для рис. 3.

Fig. 4. The distribution of mismatches for the crystal lattice period (CLP) between the layer of solid solution  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ . The values of parameters are the same as for Fig. 3.

На рис. 3–4 також наведено дані про амплітуду коливань складу і ПКГ, які спостерігалися експериментально в роботах [2–4, 16]. Відповідність розрахункових і експериментальних величин за амплітудами коливань досягали належним вибором величини параметрів  $\mu_i$ . Із цих рисунків випливає, що вибором параметрів  $\mu_i$  можна домогтися цілком задовільної відповідності розрахунків експерименту. Водночас помічено, що концентраційний інтервал між точками  $C_1$  і  $C_2$  (рис. 1), по своїй суті, задає амплітуду коливального процесу. Зазначимо, що забезпечувати таке розташування графіка надлишкової енергії щодо положення рівноваги системи може тільки особливе взаємовідношення між величинами енергії змішування, пружною енергією та хімічними потенціалами системи. Справді, якщо максимум повної енергії розташується так, що точки  $C_1$  і  $C_2$  будуть істотно рознесені стосовно один одного, то амплітуда коливань виявиться дуже істотною. Значна зміна складу в такому процесі викличе появу великих невідповідностей у ПКГ когерентно сполучених матеріалів. У такому разі параметри системи можуть перевищити свої критичні значення з утворенням дислокаційних сіток і зриву когерентного стану фаз. Останнє неминуче призведе до зриву коливального процесу, і тоді ця модель стане непридатною. Це міркування дозволяє зробити таке

припущення. Дійсно, для реалізації ефекту модуляції складу твердого розчину має відбутися збіг багатьох чинників, отож розглянутий ефект повинен проявлятися аж ніяк не у всіх випадках, якщо ростова система перебуває в стані, близькому до межі спінодального розпаду. Тому ефект модуляції складу треба визнати ефектом, який повинен проявлятися досить рідко за практичної реалізації процесу отримання напівпровідникових твердих розчинів.

Цікаво порівняти величину температурного інтервалу, в якому можна сподіватися на виявлення модуляції складу в четвертих і потрійних твердих розчинах. Розроблені в [5] і в цій праці обчислювальні програми, що моделюють спінодальний розпад у трикомпонентних і четвертих напівпровідникових твердих розчинах  $A^3B^5$ , дозволяють оцінити інтервал температур поблизу спінодалей розпаду, коли інтенсивні коливання ще можливі. На практиці це означає можливість оцінити вплив числа компонентів (числа термодинамічних ступенів свободи системи) на можливості експериментального спостереження ефекту модуляції складу в напівпровідникових твердих розчинах.

Розв'язували таку задачу за таким алгоритмом. Для систем  $Ga_xIn_{1-x}P$  — підкладка GaAs (111) і  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  — підкладка InP (111) і їхніх типових температур кристалізації визначали умови появи коливального розв'язку рівнянь розпаду. Природно, що системи розташовували в околі фігуративних точок, які забезпечують появу резонансу між надлишковими енергіями в системах. Відтак шукали розв'язки рівнянь розпаду з моделюванням ефекту модуляції складу. Після цього температура в модельованому процесі змінювалася і фіксувалося те її значення, за якого коливання зникали. Розрахунки показали, що інтервал температур, у якому можна знайти коливальний режим для трикомпонентної системи, більший, ніж для четвертих приблизно на 20 К. Це означає, що ефект модуляції складу простіше експериментально виявити в потрійних системах, ніж у четвертих, якщо вимоги на інтервал параметрів системи, що забезпечують ефективний спінодальний розпад, стають дуже жорсткими.

Водночас необхідність створення гетероструктур для приладів ВОЛЗ, що працюють на довжині хвилі 1.3–1.55 мкм, зумовила інтенсивні й прецизійні дослідження синтезу і властивостей твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , ізоперіодичних до підкладки InP. Велика кількість високоточних експериментів із вирощування шарів, проведених в умовах близькості ростової системи до меж термодинамічної нестійкості, на нашу думку, і дозволила експериментально виявити обговорюваний ефект для четвертої системи. Досить часто осадження твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$  виробляють під час безперервного охолодження вихідної рідкої фази. Зміна температури системи збільшує ймовірність проходження фігуративної точки в околі точки резонансу (точка  $C_2$  в роботі) і тим самим реалізує умови для виникнення ефекту модуляції складу. Такий метод отримання ша-

рів використано, наприклад, у [1, 2], коли шар твердого розчину вирощували з перенасиченої рідкої фази за безперервного подальшого її охолодження (метод суперохолодження).

Згідно з наявними експериментальними результатами [2–4] концентраційні профілі компонентів в ефекті модуляції складу мають яскраво виражену прямокутну форму. При цьому протяжності кожної з напівхвиль коливань приблизно однакові.

Відповідно до виконаних розрахунків у матеріалі повинні утворюватися досить протяжні концентраційні домени, розділені відносно тонкими стінками. Такий результат відповідає теоретичним уявленням про доменну структуру матеріалу після його спінодального розпаду [9–11]. З огляду на це потрібно визнати наявність розбіжності між розрахунковими уявленнями й наявними експериментальними даними про розподіл складу матеріалу в різних ділянках доменної структури. Висока «шпаруватість» концентраційних профілів, яка впливає з розрахунків, видається все ж ближчою до дійсності, оскільки є малоймовірним поява доменної структури, у якій протяжність міждоменної стінки і розмір самого домену були б майже рівними. Дослідження цього питання, очевидно, варто відкласти до отримання нових експериментальних результатів і особливо в їхньому взаємозв'язку з технологічними режимами синтезу шарів.

Поява періодичних змін складу з періодом на рівні десятків нанометрів має бути врахована під час формування надтонких або наноструктур на основі твер-

дих розчинів  $A^3B^5$ , коли товщини осаджених шарів стають порівнянними з періодом модуляції.

## V. ВИСНОВКИ

Виконано адаптацію рівняння Кана–Гілліарда для опису утворення концентраційних доменів під час спінодального розпаду четвертих твердих розчинів класу  $A^3B^5$ , коли заміщення компонентів відбувається в металевій і металоїдній підгратці структури сфалериту.

Одержані модельні уявлення застосовані до опису ефекту модуляції складу твердих розчинів  $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ , які вирощують в умовах когерентного сполучення з підкладкою InP (111) за температур, близьких до ділянок метастабільного стану матеріалу. Отримано кількісну інформацію про розподіл складу твердого розчину після його спінодального розпаду залежно від складів твердого розчину й температури. Показано, що ефект коливань складу твердої фази пов'язаний з появою резонансу між енергією змішування компонентів у відповідних підгратках і енергією пружних напружень, що виникають у пружно-деформованих включеннях нової фази, а термодинамічні уявлення Кана–Гілліарда можна застосовувати для опису ефекту модуляції складу в четвертих твердих розчинах класу  $A^3B^5$ .

- 
- [1] В. В. Кузнецов, П. П. Москвин, *Межфазные взаимодействия при гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов* (Лань, Санкт-Петербург, 2019).
- [2] P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, A. V. Launois, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 963 (1982); <https://doi.org/10.1063/1.92968>.
- [3] M. Quillec, J.-L. Benchimol, S. Slempek, H. Launois, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 886 (1983); <https://doi.org/10.1063/1.93775>.
- [4] N. A. Bert *et al.*, *Semiconductors* **33**, 510 (1999) [*Fiz. Tekhn. Poluprov.* **33**, 544 (1999)]; <https://doi.org/10.1134/1.1187719>.
- [5] P. P. Moskvin, S. I. Skurativskiy, H. B. Zasuk, T. Ye. Nedashkivska, *J. Phys. Stud.* **24**, 1602 (2020); <https://doi.org/10.30970/jps.24.1602>.
- [6] I.P. Ipatova, V. G. Malyshkin, V. A. Shchukin, *J. Appl. Phys.* **74**, 7198 (1993); <https://doi.org/10.1063/1.355037>.
- [7] I. P. Ipatova, V. G. Malyshkin, V. A. Shchukin, *Philos. Mag.* **70**, 557 (1994); <https://doi.org/10.1080/01418639408240230>.
- [8] K. Onabe, *J. Appl. Phys. Jpn* **22**, 287 (1983); <https://doi.org/10.1143/JJAP.22.287>.
- [9] J. W. Cahn, *Acta Metallurgica* **9**, 81 (1961); [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90182-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90182-1).
- [10] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958); <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
- [11] А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Наука, Москва, 1974).
- [12] A. S. Jordan, M. Plegems, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 329 (1975); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(75\)90032-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(75)90032-3).
- [13] V. V. Kuznetsov, P. P. Moskvin, V. S. Sorokin, *J. Cryst. Growth* **88**, 241 (1988); [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(88\)90282-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(88)90282-5).
- [14] И. Пригожин, Р. Дэфей, *Химическая термодинамика* (Наука, Новосибирск, 1966).
- [15] Б. П. Демидович, *Лекции по математической теории устойчивости* (Московский университет, Москва, 1998).
- [16] С. К. Максимов, Л. А. Бондаренко, В. В. Кузнецов, А. С. Петров, *Физ. тверд. тела* **24**, 628 (1982).
- [17] S. Lezama-Alvarez, E. O. Avila-Davila, V. M. Lopez-Hirata, J. L. Gonzalez-Velazquez, *Mater. Res.* **18**, 975 (2013); <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000080>.
- [18] V. N. Tran Duc, P. K. Chan, *Chem. Eng.* **3**, 75 (2019); <https://doi.org/10.3390/chemengineering3030075>.
- [19] D. O. Kharchenko, P. K. Galenko, V. G. Lebedev, *Usp. Fiz. Met.* **10**, 27 (2009); <https://doi.org/10.15407/ufm.10.01.027>.

THE COMPOSITION MODULATION EFFECT IN GaInPAs SOLID SOLUTIONS AS A  
MANIFESTATION OF ENERGY RESONANCE AFTER MATERIAL'S SPINODAL DECOMPOSITION

P. P. Moskvin<sup>1</sup>, S. I. Skurativskiy<sup>1</sup>, O. A. Gromoviy<sup>1</sup>, W. Sadowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zhytomyr Polytechnic State University, 103, Chudnivska St., Zhytomyr, 10005, Ukraine,  
e-mail: moskvinpavel56@gmail.com, skurserg@gmail.com <sup>2</sup>Gdańsk University of Technology (Politechnika Gdańska),  
11/12 Gabriela Narutowicza Street, 80-233 Gdańsk, Poland,  
e-mail: wsadowski@pg.edu.pl

The Cahn–Hilliard model concepts are extended to describe the spinodal decomposition of  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  solid solutions grown on the InP substrate. The energy of elastic deformation of the thin layer of a solid solution was calculated on the assumption of its coherent conjugation with the massive InP substrate. The excess energy of component mixing in the solid phase was modeled in accordance with the simple solution model, when the simultaneous substitution of components in the metal and metalloid sub lattices of the sphalerite structure is incorporated. The system of differential equations describing variations of the composition of a semiconductor solid solution after its spinodal decomposition was solved numerically under various thermodynamic conditions.

The temperature-concentration intervals in which the oscillations of the supersaturated metastable state of the solid phase may take place were found by analyzing the phase portrait of the resulting system of differential equations. We obtained the thermodynamic synthesis conditions ensuring the appearance of the microoscillations of the solid solution composition. It was shown that the development of intensive oscillations (composition modulation effect in material) is caused by the mutual transition of all excess thermodynamic energy of mixing of an unstable solid phase into the energy of elastic stresses of the coherently conjugated layers of decaying material (energy resonance).

The shape of the component concentration profiles in the obtained oscillatory process differs significantly from the shape corresponding to harmonic oscillations. One reason for this is the complex dependence of the model's parameters of the distribution on the material's composition. Another reason is that the solutions found are in close proximity to the resonance, which is characterized by a significant increase in the oscillation amplitude and, as a consequence, the manifestation of nonlinear properties of the system. The results obtained clearly illustrate the formation of concentration domains during the spinodal decomposition of the multicomponent semiconductor solid phase.

The results of the parameter calculation for the oscillatory process were compared with the data on the modulation composition effect, which is experimentally observed during the production of elastically strained  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  heterostructures. The interval of thermodynamic parameters of the growing system which ensures the development of the composition modulation effect in  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$  solid solutions was considered in detail.

**Key words:** solid solutions, semiconductors  $A^3B^5$ , crystal structure.