

ТЕРМОДИНАМІКА ОКИСЛЕННЯ GaSe В МОДЕЛІ ҐРАТКОВОГО ГАЗУ

Н. К. Товстюк

*Кафедра фізики напівпровідників факультету електроніки
Львівського національного університету імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 6 серпня 2002 р.; в остаточному вигляді — 12 вересня 2003 р.)

У межах моделі ґраткового газу вивчено окислення шаруватого кристала GaSe як результат альтернативного заповнення вузлів чи міжвузлів атомами селену або кисню. Отримано різкий перерозподіл атомів селену й кисню залежно від: i) їхніх хемічних потенціалів, ii) хемічного потенціалу кисню та середніх чисел заповнення селену. Показано, що селен, який переважає за вмістом при низьких температурах ($T < 450^\circ\text{C}$), витісняється киснем при високих температурах ($T > 750^\circ\text{C}$).

Ключові слова: модель ґраткового газу, термодинаміка, окислення.

PACS number(s): 05.70.–a, 68.35Dv, 68.47.Gh

I. ВСТУП

Процеси адсорбції–десорбції кисню на поверхні моно- і полікристалічних плівок є предметом інтенсивних досліджень [1–2], оскільки саме вони визначають стабільність fotocутливості, зокрема в метал–діелектрик–напівпровідникових структурах. Структури, створені на основі поєднання оксид–напівпровідник, перспективні як гетероструктури, fotocутливі в широкій ділянці спектра — видимій та ультрафіолетовій. Зміною співвідношення між складом оксиду та напівпровідника в них можна досягти різного спектрального розподілу fotocутливості [3]. Перспективність шаруватих кристалів для цієї мети пов'язана з можливістю створення гетеропереходів методом оптичного контакту. Особливістю шаруватих кристалів є анізотропія хемічного зв'язку всередині шару (ковалентний або йонно-ковалентний) і між шарами (вандерваальсовий), що дозволяє просто отримувати тонкі зразки з ідеальними поверхнями вздовж нормалі до шарів. Такі кристали легко легуються, а насиченість зв'язків на поверхні приводить до низької поверхневої рекомбінації носіїв. Суттєвим при цьому також є те, що за величинами постійних ґраток шаруваті кристали та певні оксиди дуже близькі між собою. Методика вандерваальсової епітаксії, успішно застосована до таких кристалів, дозволяє створювати гетероструктури на матеріалах з різними постійними ґратки, суттєво розширюючи спектр напівпровідникових приладів функціональної електроніки [4–5]. При термічному окисленні шаруватого кристала на його поверхні отримується плівка власного оксиду [6–7]. Так, з рентгенографічних, рентгенолюмінесцентних та катодолімінесцентних даних [7] відомо, що утворення термообробленого шару на поверхні шаруватого кристала GaSe супроводжується утворенням лише фази Ga_2Se_3 при низьких температурах ($T = 450^\circ\text{C}$) обробки і фази Ga_2O_3 при вищих ($T = 750^\circ\text{C}$). Така послідовність утворення фаз пояснюється тим, що [6–7] при низьких температурах ($T < 600^\circ\text{C}$) переважають процеси дефектоутворення фази Ga_2Se_3 у вихідній структурі GaSe. Ли-

ше при температурах вищих за 700°C проявляється практично повне окислення поверхні GaSe з утворенням Ga_2O_3 .

Метою нашої роботи є дослідити термодинамічну вигідність окислення GaSe в моделі ґраткового газу залежно від: а) температури; б) хемічних потенціалів селену й кисню та їхніх енергетичних параметрів; в) заданої середньої концентрації селену й хемічного потенціалу кисню.

II. МОДЕЛЬ

Через відсутність розірваних хемічних зв'язків на поверхні шаруватого кристала його поверхня є хемічно неактивною. Певною мірою це стосується й щілин Ван дер Ваальса — ділянки, що розділяє найближчі слабозв'язані між собою шари. Насправді, через дію температурного чинника шаруватий кристал містить недосконалості, передусім вакансії халькогену, які можуть заповнюватись киснем. Халькоген в об'ємі кристала може попадати у високосиметричні точки, тобто в точки локального мінімуму потенціалу, створюючи таким чином за певних умов передумови виникнення макроскопічних ділянок типу Ga_2Se_3 . [Кисень, подібно до халькогену, займає або його вакансії (на рис. 1 зображені пунктирним квадратом) — стан α , або незайняті селеном (пунктирний хрест) точки локального мінімуму потенціалу — стан β .]

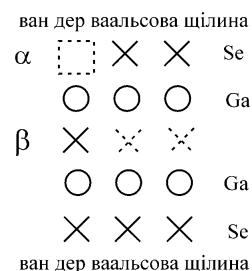


Рис. 1. Схематичне зображення ґратки GaSe, яка складається з підґратки α, β .

У моделі ґраткового газу гамільтоніян системи за відсутності взаємодії між атомами Se і O має вигляд

$$H = \sum_{j,s} \{ \varepsilon_\alpha n_{j\alpha} + \varepsilon_\beta n_{j\beta} - \mu_{Se} (n_{j\alpha} + n_{j\beta}) \} + \sum_{j,s} \{ E_\alpha m_{j\alpha} + E_\beta m_{j\beta} - \mu_O (m_{j\alpha} + m_{j\beta}) \}, \quad (1)$$

де j — номер комірки, $s = \alpha, \beta$ — підґратка вузлового (α) чи міжвузлового (β) селену або кисню (рис. 1), $n_{j\alpha}, n_{j\beta} (m_{j\alpha}, m_{j\beta})$ — числа заповнення атомів селену (кисню) в α і β підґратці відповідно. Причому

$$\begin{aligned} n_{Se} &= n_\alpha + n_\beta, \\ m_O &= m_\alpha + m_\beta. \end{aligned} \quad (2)$$

У формулі (1) $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$ — енергії заповнення вузла чи міжвузла атомом селену, E_α, E_β — енергії заповнення вузла чи міжвузла атомом кисню. Врахуємо, що кисень заповнює підґратку s лише тоді, коли вона не зайнята селеном, тобто $m_{js} = 1$ лише за умови $n_{js} = 0$.

Для системи, яка перебуває в рівновазі, термодинамічний потенціал є таким [8]:

$$\Omega = -\theta \ln \prod_j \text{Sp} e^{-H_j/\theta} = -\theta \ln \prod_j Z_j, \quad (3)$$

де H_j — власні енергії (1), $H = \sum_j H_j$, $\theta = kT$. У випадку альтернативного заповнення станів α, β атомами селену чи кисню є 9 можливостей одночасного перебування в комірці і кисню, і селену (таблиця 1).

Тоді статсума має вигляд

$$\begin{aligned} Z_j = \text{Sp} e^{-H_j/\theta} &= 1 + e^{-(\varepsilon_\alpha - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(E_\beta - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_O)/\theta} \\ &+ e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - 2\mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(E_\alpha - \mu_O)/\theta}. \end{aligned} \quad (4)$$

n_α	m_α	n_β	m_β
0	0	0	0
1	0		
0	1		
0	0	1	0
1	0		
0	1		
0	0	0	1
1	0		
0	1		

Таблиця 1. Числа заповнення станів α, β атомами селену чи кисню.

З умови мінімуму термодинамічного потенціалу знаходимо середні концентрації селену й кисню, нормовані до кількості комірок:

$$\bar{n}_{Se} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_{Se}}, \quad \bar{m}_O = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_O}. \quad (5)$$

III. РОЗРАХУНКИ СЕРЕДНІХ ЧИСЕЛ ЗАПОВНЕННЯ СЕЛЕНУ Й КИСНЮ

Проаналізуємо поведінку \bar{n}_{Se}, \bar{m}_O в режимі і) заданих хемічних потенціалів, тобто ситуації, коли зразок перебуває в атмосфері кисню й селену, ii) заданих \bar{n}_{Se}, μ_O , тобто ситуації, коли зразок із заданою середньою концентрацією селену перебуває в атмосфері кисню.

і). $\mu_{Se} = \text{const}, \mu_O = \text{const}$

а). Середні числа заповнення селену й кисню на кожну комірку є такими:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{Se} &= [e^{-(\varepsilon_\alpha - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + 2e^{-(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - 2\mu_{Se})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_O - \mu_{Se})/\theta}] / Z_j, \\ \bar{m}_O &= [e^{-(E_\alpha - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_\beta - \mu_O)/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + 2e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_O)/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_O - \mu_{Se})/\theta}] / Z_j, \end{aligned} \quad (6)$$

де Z_j має вигляд (4). Числові розрахунки, згідно з (6) (рис. 2), показують можливість різкої зміни концентрації атомів Se та O залежно від μ_{Se} , μ_O . Відомо, що енергія зв'язку халькогену в напівпровідникові типу A^3B^6 становить 1–7 еВ [9], тоді як енергія зв'язку кисню в оксидах галію є дещо меншою [10]. Енергія

зв'язку кисню або селену в міжвузлі з ковалентним чи йонно-ковалентним зв'язком є більшою, ніж у вузлі, тобто $\varepsilon_\alpha < \varepsilon_\beta$, $E_\alpha < E_\beta$. При числових розрахунках вибирали як характерні такі значення енергетичних параметрів: $\varepsilon_\alpha = 3$, $E_\alpha = 0.3$, $\varepsilon_\beta = 6$, $E_\beta = 0.6$ (тут і далі всі енергетичні параметри наведено в еВ).

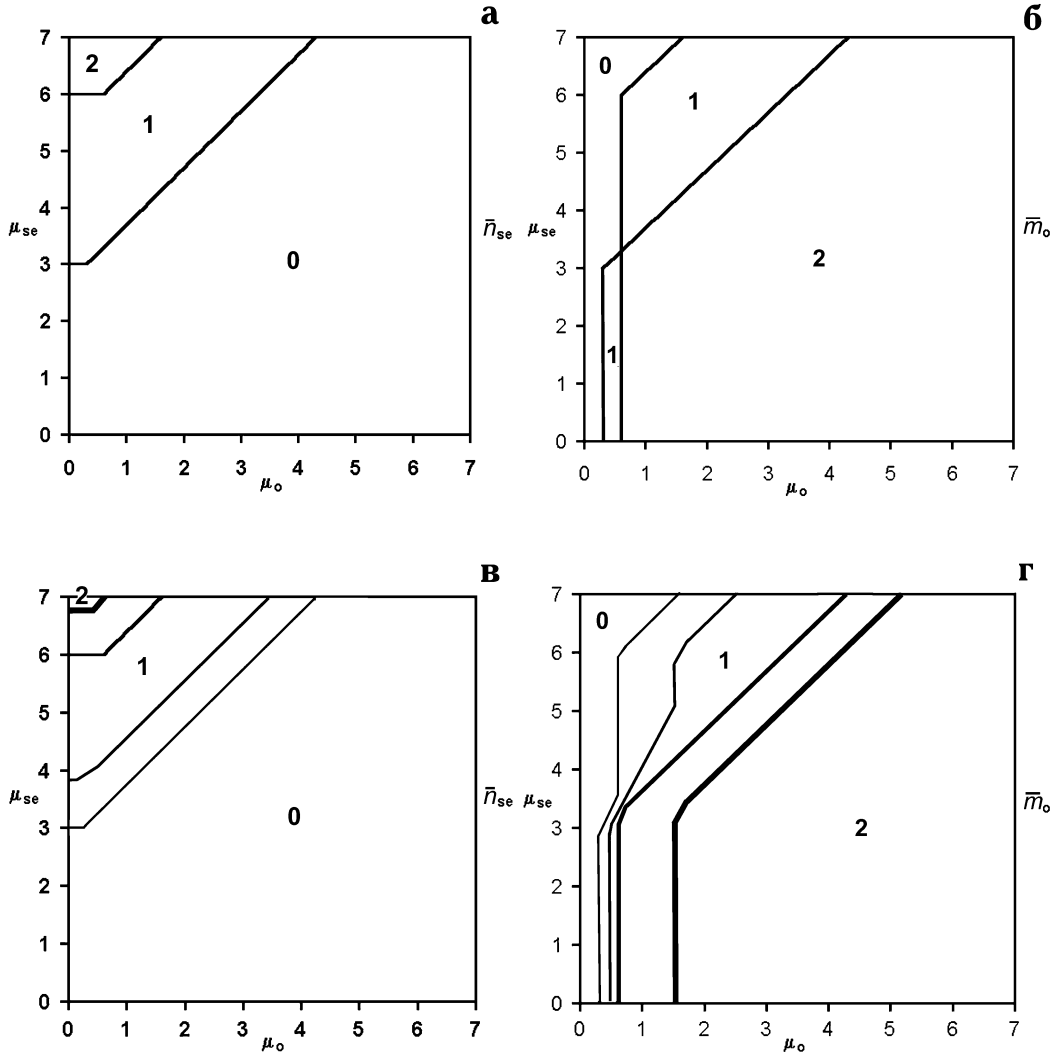


Рис. 2. Середні числа заповнення селену й кисню при $\varepsilon_\alpha = 3$ еВ, $\varepsilon_\beta = 6$ еВ, $E_\alpha = 0.3$ еВ, $E_\beta = 0.6$ еВ: при $T = 300$ К а) \bar{n}_{Se} ; б) \bar{m}_O ; $T = 1000$ К в) \bar{n}_{Se} ; г) \bar{m}_O .

Діаграми $\bar{n}_{Se} = f(\mu_O, \mu_{Se})$, $\bar{m}_O = f(\mu_O, \mu_{Se})$ при $T = 300$ К, 1000 К (див. рис. 2) показують, що при низьких температурах $\bar{n}_{Se} = \bar{m}_O = 1$ в ділянці хемічних потенціалів

$$\varepsilon_\alpha < \mu_{Se} < \varepsilon_\beta, \quad \mu_O + \varepsilon_\alpha - E_\alpha < \mu_{Se} < \mu_O + \varepsilon_\beta - E_\beta, \quad (7)$$

$$E_\alpha < \mu_O < E_\beta, \quad \mu_{Se} - \varepsilon_\alpha + E_\alpha < \mu_O < \mu_{Se} - \varepsilon_\beta + E_\beta.$$

З підвищенням температури ця ділянка зменшується й розширюються проміжні ділянки $0 < \bar{n}_{Se}, \bar{m}_O < 1$,

$1 < \bar{n}_{Se}, \bar{m}_O < 2$. Зменшення ε_β приводить до збільшення ділянки, де $\bar{n}_{Se} = 2$, $\bar{m}_O = 1$, і збільшення ділянки, де $\bar{m}_O = 0$.

Додатково проаналізуємо окремі граничні випадки.

б). Кисень займає вузол, де знаходився раніше селен — стан α , і міжвузля — стан β ($\varepsilon_s \rightarrow \infty$). Оскільки процес заповнення киснем вакансій селену вигідніший, ніж процес заповнення міжвузля, вважатимемо, що $E_\alpha < E_\beta$. Тоді з (4) і (6) випливає

$$Z_j = 1 + e^{-(E_\alpha - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_\beta - \mu_O)/\theta}$$

$$+ e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_O)/\theta}, \quad (8)$$

$$\bar{m}_O = \frac{1}{e^{(E_\alpha - \mu_O)/\theta} + 1} + \frac{1}{e^{(E_\beta - \mu_O)/\theta} + 1}. \quad (9)$$

Як видно з (9), залежність $\bar{m}_O = f(\mu_O)$ має вигляд двох поличок, тобто при $E_\beta \gg \mu_O \gg E_\alpha$, $\bar{m}_O \rightarrow 1$, а при $\mu_O \gg E_\beta$, $\bar{m}_O \rightarrow 2$. Аналогічну ситуацію спостерігаємо для $\bar{n}_{Se} = f(\mu_{Se})$ при $\varepsilon_\alpha < \varepsilon_\beta$, $E_s \rightarrow \infty$.

в). Селен і кисень знаходяться в міжвузлях у стані β ($\varepsilon_\alpha \rightarrow \infty$, $E_\alpha \rightarrow \infty$). Статсума (4) має вигляд

$$Z_j = 1 + e^{-(\varepsilon_\beta - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(E_\beta - \mu_O)/\theta}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \bar{n}_\beta &= \frac{1}{e^{(\varepsilon_\beta - \mu_{Se})/\theta} + e^{(\varepsilon_\beta - E_\beta + \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + 1}, \\ \bar{m}_\beta &= \frac{1}{e^{(E_\beta - \mu_O)/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta - E_\beta + \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + 1}. \end{aligned} \quad (11)$$

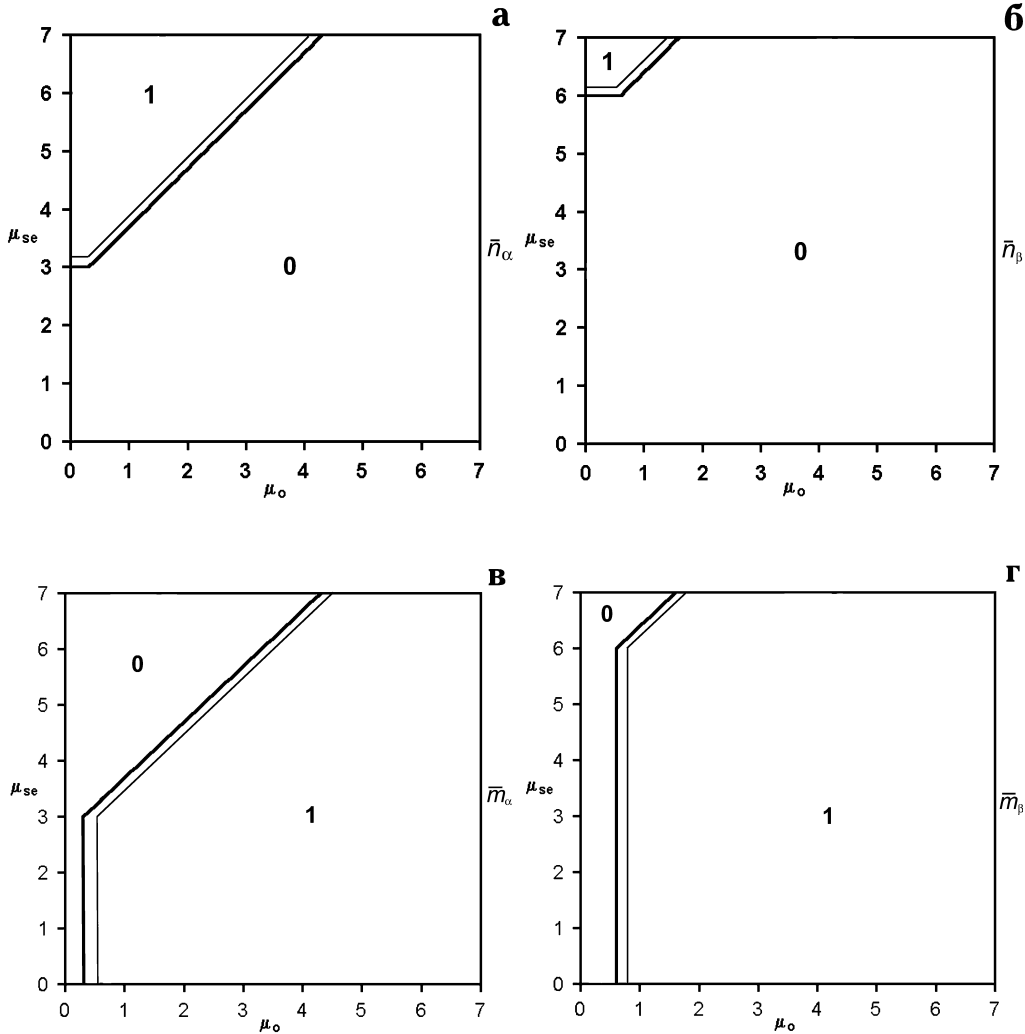


Рис. 3. Покомпонентні середні числа заповнення селену й кисню при $\varepsilon_\alpha = 3$ eV, $\varepsilon_\beta = 6$ eV, $E_\alpha = 0.3$ eV, $E_\beta = 0.6$ eV: а) \bar{n}_α ; б) \bar{n}_β ; в) \bar{m}_α ; г) \bar{m}_β .

Як видно з (11) і рис. 3б,г, всі міжвузля зайняті селеном ($\bar{n}_\beta = 1$) або киснем ($\bar{m}_\beta = 1$) за умови

$$\bar{n}_\beta = 1 \text{ при } \mu_{Se} > \varepsilon_\beta, \mu_{Se} > \mu_O + \varepsilon_\beta - E_\beta, \quad (12)$$

$$\bar{m}_\beta = 1 \text{ при } \mu_O > E_\beta, \mu_O > \mu_{Se} - \varepsilon_\beta + E_\beta, \quad (13)$$

невелика зміна хемічного потенціалу кисню в ділянці

ці, визначеній умовами (12), (13), приводить до зникнення селену в міжвузлі й появи там кисню. Так само, як і у випадку (а), з ростом температури з'являється проміжна ділянка $0 < \bar{m}_\beta, \bar{n}_\beta < 1$ при $\mu_{Se} \approx \varepsilon_\beta, \mu_O \approx E_\beta, \mu_{Se} \approx \mu_O + \varepsilon_\beta - E_\beta$, розмір якої з підвищенням температури збільшується. Тобто при низьких температурах відбувається різкий розподіл середніх чисел заповнень селену й кисню в підґратці β залежно від μ_{Se}, μ_O . З підвищенням температури

перехід стає плавним і вужчає діяпазон хемічних потенціалів селену й кисню, у якому $\bar{n}_\beta = \bar{m}_\beta$.

Порівняння (а) і (в) показує, що у випадку (в) $\bar{n}_\beta = 1$ у ширшій ділянці $\Delta\mu_{\text{Se}}, \Delta\mu_{\text{O}}$, крім того, у випадку (а) на діаграмі $\bar{n}_{\text{Se}} = f(\mu_{\text{O}}, \mu_{\text{Se}})$ (рис. 2) появля-

ється ділянка $\bar{n}_{\text{Se}} = 2$ при $\mu_{\text{Se}} > \varepsilon_\beta, \mu_{\text{Se}} > \mu_{\text{O}} + \varepsilon_\beta - E_\beta$; аналогічні міркування торкаються і \bar{m}_{O} . При $\varepsilon_\alpha \rightarrow \infty, E_\alpha \rightarrow \infty$ (6) переходить в (11).

г). Перерозподіл атомів Se та O між різними позиціями α і β в ґратці має вигляд

$$\begin{aligned} \bar{n}_\alpha &= [e^{-(\varepsilon_\alpha - \mu_{\text{Se}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - 2\mu_{\text{Se}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{Se}})/\theta}] / Z_j, \\ \bar{n}_\beta &= [e^{-(\varepsilon_\beta - \mu_{\text{Se}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - 2\mu_{\text{Se}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{Se}})/\theta}] / Z_j, \\ \bar{m}_\alpha &= [e^{-(E_\alpha - \mu_{\text{O}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{Se}})/\theta} + e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_{\text{O}})/\theta}] / Z_j, \\ \bar{m}_\beta &= [e^{-(E_\beta - \mu_{\text{O}})/\theta} + e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_{\text{O}})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{Se}})/\theta}] / Z_j. \end{aligned} \quad (14)$$

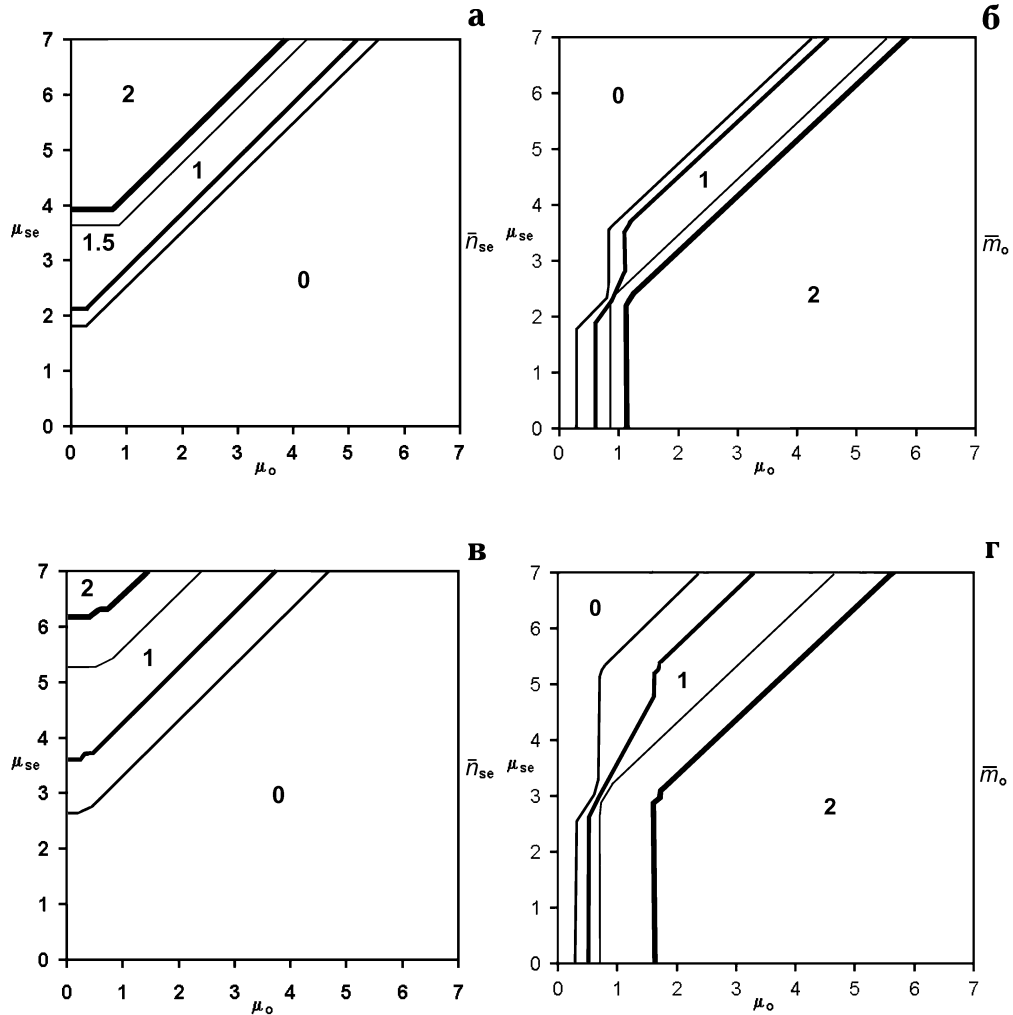


Рис. 4. Середні числа заповнення селену й кисню при $\varepsilon_\alpha = 3(1 - 0.01/kT)$ eV, $\varepsilon_\beta = 6$ eV, $E_\alpha = 0.3$ eV, $E_\beta = 0.6(1 + 0.01/kT)$ eV: при $T = 300$ K а) \bar{n}_{Se} ; б) \bar{m}_{O} ; $T = 1000$ K; в) \bar{n}_{Se} ; г) \bar{m}_{O} .

З (14) і рис.3 випливає, що різкий перерозподіл вакансій селену та міжвузлового кисню відбувається при $\mu_{\text{O}} > E_\beta, \mu_{\text{Se}} > \mu_{\text{O}} + \varepsilon_\alpha - E_\beta$, тобто існують ділянки $\mu_{\text{Se}}, \mu_{\text{O}}$, у яких $\bar{n}_\alpha = \bar{m}_\beta = 1$. З підвищенням температури ця ділянка звужується.

г). Халькоген активно сублимує з поверхні (перехід із твердої фази в газову), що мовою енергетичних параметрів відбивається в суттєвій залежності $\varepsilon_\alpha = f(T)$ (чим вища температура, тим більше ε_α). Кисень з підвищенням температури активніше адсорбується, тоб-

то енергія його активації на поверхні з ростом температури спадає, тому покладемо $\tilde{\varepsilon}_\alpha = \varepsilon_\alpha (1 - \Delta\varepsilon_\alpha/\theta)$, $\tilde{E}_\beta = E_\beta (1 + \Delta E_\beta/\theta)$, де $\Delta\varepsilon_\alpha = 0.01$ eВ, $\Delta E_\beta = 0.01$ eВ, (θ в eВ). З рис. 4 видно, що при низьких температурах відбувається різкий перерозподіл між значеннями $\bar{n}_{\text{Se}} = 0$ і $\bar{n}_{\text{Se}} = 1$ та $\bar{m}_\text{O} = 0$ і $\bar{m}_\text{O} = 1$ при $\mu_{\text{Se}} = \tilde{\varepsilon}_\alpha$, $\mu_{\text{Se}} = \mu_\text{O} + \tilde{\varepsilon}_\alpha - E_\alpha$ і $\mu_\text{O} = E_\alpha$, $\mu_\text{O} = \mu_{\text{Se}} - \tilde{\varepsilon}_\alpha + E_\alpha$ та між значеннями $\bar{n}_{\text{Se}} = 1$ і $\bar{n}_{\text{Se}} = 2$ та $\bar{m}_\text{O} = 1$, $\bar{m}_\text{O} = 2$ при $\mu_{\text{Se}} = \varepsilon_\beta$, $\mu_{\text{Se}} = \mu_\text{O} + \varepsilon_\beta - \tilde{E}_\beta$, $\mu_\text{O} = \tilde{E}_\beta$, $\mu_\text{O} = \mu_{\text{Se}} - \varepsilon_\beta + \tilde{E}_\beta$.

У порівнянні з випадком (а) (рис. 2) видно, що: звужується ділянка хемічних потенціалів, де $\bar{n}_{\text{Se}} = \bar{m}_\text{O} = 1$; розширюється ділянка μ_{Se} , μ_O , у якій при низьких

температурах $\bar{n}_{\text{Se}} = 2$, $\bar{m}_\text{O} = 0$;

суттєво звужується ділянка μ_{Se} , μ_O , в якій при високих температурах $\bar{n}_{\text{Se}} = 2$, $\bar{m}_\text{O} = 0$.

ii). Задані \bar{n}_{Se} , μ_O — зразок із заданим розподілом селену перебуває в атмосфері кисню.

а). У загальному випадку, виходячи з першого рівняння системи (6), отримуємо рівняння для μ_{Se}

$$ae^{2\mu_{\text{Se}}/\theta} + be^{\mu_{\text{Se}}/\theta} + c = 0, \quad (15)$$

де

$$\begin{aligned} a &= (2 - \bar{n}_{\text{Se}}) e^{-(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta)/\theta}, \\ b &= (1 - \bar{n}_{\text{Se}}) \left[e^{-\varepsilon_\alpha/\theta} + e^{-\varepsilon_\beta/\theta} + e^{-(\varepsilon_\beta + E_\alpha - \mu_\text{O})/\theta} + e^{-(\varepsilon_\alpha + E_\beta - \mu_\text{O})/\theta} \right], \\ c &= -\bar{n}_{\text{Se}} \left[1 + e^{-(E_\beta - \mu_\text{O})/\theta} + e^{-(E_\alpha - \mu_\text{O})/\theta} + e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_\text{O})/\theta} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Підставивши одержані значення μ_{Se} в (6), отримаємо \bar{m}_O . Числові розрахунки $\mu_{\text{Se}} = f(\bar{n}_{\text{Se}}, \mu_\text{O})$, $\bar{m}_\text{O} = f(\bar{n}_{\text{Se}}, \mu_\text{O})$ показують, що при низьких температурах відбувається різкий перерозподіл $\bar{m}_\text{O} = f(\mu_\text{O})$ (рис. 5б). З підвищенням температури він гладшає і спускається в ділянку нижчих μ_O . Як видно з рис. 5а, μ_{Se} росте зі збільшенням μ_O при $\mu_\text{O} > E_\alpha$ незалежно від величини \bar{n}_{Se} і має вигляд сходинки залежно від n_{Se} для всіх μ_O . Тобто зменшення концентрації селену приводить до стрибкоподібного зменшення μ_{Se} при $n_{\text{Se}} \approx 1$ незалежно від значення μ_O . При $T > 1000$ К сходинка згладжується і μ_{Se} плавно росте зі збільшенням n_{Se} .

б). Для β — підґратки при $\bar{n}_\beta = \text{const}$, $\mu_\text{O} = \text{const}$ з (11) виходить, що

$$\bar{m}_\beta = \frac{1 - \bar{n}_\beta}{1 + e^{(E_\beta - \mu_\text{O})/\theta}} \quad (17)$$

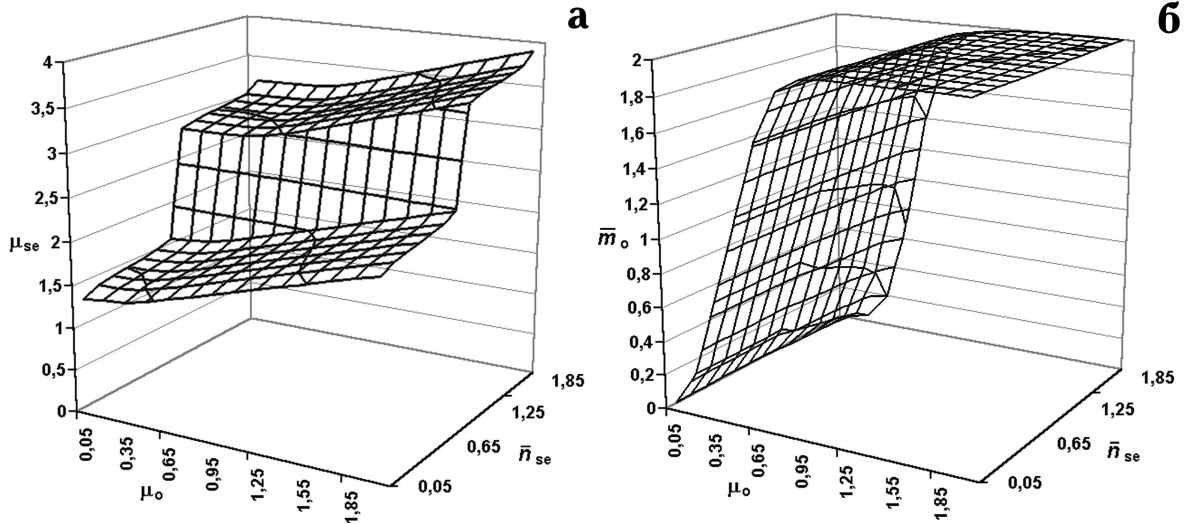
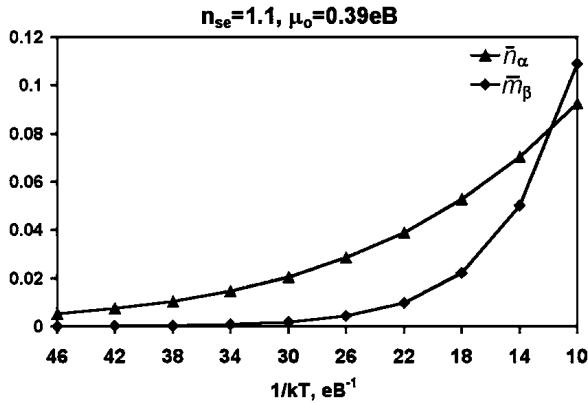
$$\mu_{\text{Se}} = \varepsilon_\beta - \theta \ln \frac{1 - \bar{n}_\beta}{\bar{n}_\beta} + \theta \ln \left[1 + e^{(\mu_\text{O} - E_\beta)/\theta} \right]. \quad (18)$$

(17) і (18) можна отримати і з (15), (16), поклавши

в них великі значення енергій ε_α , E_α . Числові розрахунки (17), (18) показують, що поведінка $\mu_{\text{Se}} = f(\bar{n}_{\text{Se}}, \mu_\text{O})$, $\bar{m}_\text{O} = f(\bar{n}_{\text{Se}}, \mu_\text{O})$ аналогічна до зображеної на рис. 5. Як і на рис. 5а, $\mu_{\text{Se}} \approx \text{const}$ при $\mu_\text{O} < E_\beta$ і μ_{Se} монотонно зростає при $\mu_\text{O} > E_\beta$. Легко побачити з (17), що кисень у підґратці β розподіляється за законом Фермі-Дірака, і при $\bar{n}_\beta = 1$ кисень у β підґратці відсутній.

в). Вивчено, згідно з (14), поведінку компонент \bar{n}_α , \bar{n}_β , \bar{m}_α , \bar{m}_β залежно від температури, μ_O і \bar{n}_{Se} , при цьому μ_{Se} знаходились з (15). Показано, що: і) при низьких температурах відбувається різкий перерозподіл між селеном і киснем у кожній з підґраток; ii) навіть при великих концентраціях селену ($\bar{n}_{\text{Se}} > 1$) підвищення температури приводить до зростання міжвузлового кисню. Знайдені $T_{\text{кр}}$, при яких $\bar{n}_\alpha = \bar{m}_\beta$ (рис. 6). Показано, що чим вищі температури, тим нижчі значення μ_O , при яких уміст міжвузлового кисню переважає вміст селену чи у вузлі, чи у міжвузлі.

г). Урахування лінійної залежності енергетичних параметрів від температури (див. рис. 4) приводить до згладження сходинки в залежності $\mu_{\text{Se}} = f(\bar{n}_{\text{Se}}, \mu_\text{O})$ та збільшення ділянки зміни μ_O , при якій відбувається різкий перерозподіл між атомами селену й кисню у відповідних підґратках.


 Рис. 5. Залежність $\mu_{Se} = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$, $\bar{m}_O = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$ при $T = 1000$ К.

 Рис. 6. Залежність $\bar{n}_\alpha = f(T)$, $\bar{m}_\beta = f(T)$ при $\bar{n}_{Se} = 1.1$, $\mu_O = 0.39$ eВ.

IV. ВИСНОВКИ

У статті вивчено термодинаміку окислення GaSe в моделі ґраткового газу з альтернативним заповненням вузлів селену чи міжвузлів атомами селену чи кисню. Термодинамічно рівноважні стани системи Se–O у підґратках α, β досліджено у двох режимах: i) заданих хемічних потенціалів кисню й селену; ii) фіксованої концентрації селену та хемічного потенціалу кисню.

i). Фіксація хемічних потенціалів у нульовому наближенні описує процес, коли пара селену утворює певну рівноважну атмосферу довкола поверхні зразка за рахунок його випаровування. Знайдено зв'язок між енергетичними параметрами та хемічними потенціалами кисню й селену, при яких відбувається різкий перерозподіл селену й кисню при низьких температурах. А саме, при $\mu_{Se} = \varepsilon_\alpha$, $\mu_{Se} = \mu_O + \varepsilon_\alpha - E_\alpha$, і $\mu_O = E_\alpha$, $\mu_O = \mu_{Se} - \varepsilon_\alpha + E_\alpha$ відбувається різкий перерозподіл між однорідними фазами $\bar{n}_{Se} = 0$ і $\bar{n}_{Se} = 1$

та $\bar{m}_O = 0$ і $\bar{m}_O = 1$. При $\mu_{Se} = \varepsilon_\beta$, $\mu_{Se} = \mu_O + \varepsilon_\beta - E_\beta$ і $\mu_O = E_\beta$, $\mu_O = \mu_{Se} - \varepsilon_\beta + E_\beta$ — між фазами $\bar{n}_{Se} = 1$ і $\bar{n}_{Se} = 2$ та $\bar{m}_O = 1$, $\bar{m}_O = 2$. З розрахунків випливає, що при низьких температурах і $\mu_O < E_\alpha$ та $\mu_{Se} > \varepsilon_\alpha$ кисень у ґратці відсутній, а при високих температурах і $\mu_O > E_\alpha$ та $\mu_{Se} < \varepsilon_\alpha$ — відсутній селен. З фізичних міркувань зрозуміло, що термообробка GaSe на повітрі при низьких температурах за рахунок створення газоподібним селеном приповерхневого шару відповідає малим μ_O . З підвищенням температури зменшується μ_{Se} за рахунок його розчинення в атмосфері кисню і зростає останній. Показано, що з підвищенням температури при незмінних енергетичних параметрах дещо звужується ділянка хемічних потенціалів кисню й селену, при яких $\bar{n}_{Se} \neq 0$. Урахування особливостей поведінки селену й кисню, тобто активної сублимації халькогену з поверхні та зменшення енергії активації кисню на поверхні з підвищенням температури мовою енергетичних параметрів відбивається в залежності $\varepsilon_\alpha = f(T)$, $E_\alpha = f(T)$, $E_\beta = f(T)$ (чим вища температура, тим більше ε_α та менше E_α, E_β). За таких умов при високих температурах (рис. 4) кисень витісняє селен практично повністю.

ii). У випадку $\bar{n}_\beta = \text{const}$, $\mu_O = \text{const}$ при низьких температурах установлено, що зменшення концентрації селену приводить до стрибкоподібного зменшення μ_{Se} при $\bar{n}_{Se} \approx 1$ незалежно від значення μ_O . При $T > 1000$ К сходинка згладжується і μ_{Se} плавно росте зі збільшенням \bar{n}_{Se} ; при низьких температурах відбувається різкий перерозподіл між селеном і киснем у кожній з підґраток, навіть при великих концентраціях селену ($\bar{n}_{Se} > 1$) підвищення температури приводить до зростання міжвузлового кисню, знайдено T , при яких $\bar{n}_\alpha < \bar{m}_\beta$. Чим вищі температури, тим нижчі значення μ_O , при яких уміст міжвузлового кисню переважає вміст селену чи у вузлі, чи у міжвузлі.

Результати обчислень, проведених для обох режимів, добре узгоджуються між собою і дають змогу

ПОДЯКА

прогнозувати умови різкого перерозподілу середніх чисел заповнення селену чи кисню в різних підґратках залежно від енергетичних параметрів і температури.

Безумовно цікавим з погляду фазових переходів є вивчення взаємодії в підсистемі селену й кисню, але така задача не була метою цієї статті.

Автор виносить щире подяку проф. І. В. Стасюкові та проф. К. Д. Товстюкові за неоціненну допомогу при обговоренні постановки задачі та її результатів. Дослідження профінансовані з держбюджетних тем Фк-107Б та Фк-29Б.

-
- [1] G. P. Vassilev, B. Daouchi, M. Crecord, J.-C. Tedenae, *J. Alloys Comp.* **269**, 107 (1998).
 [2] И. Я. Миттова *и др.*, *Поверхность* **8**, 17 (1996).
 [3] З. Д. Ковалюк, В. И. Катернюк, *Журн. техн. физ.* №6, 81 (1998).
 [4] R. Rudolph, Y. Tomm, C. Pettenkofer, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1101(2000).
 [5] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, W. Jaegermann, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 437(2000).
 [6] N. N. Berchenko, O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn, V. I. Vasylytsiv, *Mater. Chem. Phys.* **51**, 125 (1997).
 [7] V. P. Savchyn, Y. M. Stakhira, V. B. Kytsaj, *Mol. Phys. Rep.* **24**, 184 (1999).
 [8] Р. Кубо, *Статистическая механика* (Мир, Москва, 1967).
 [9] Ж. Бургуэн, М. Ланно, *Точечные дефекты в полупроводниках* (Мир, Москва, 1985).
 [10] Н. Н. Tippins, *Phys. Rev. A* **140**, 316 (1965).

THERMODYNAMICS OF GaSe OXIDATION IN THE GAS LATTICE MODEL

N. K. Tovstyuk

*Department for Semiconductor Physics, Faculty of Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,
 50 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine,
 e-mail: tose@polynet.lviv.ua*

The thermodynamics of GaSe oxidation in the gas lattice model as a result of the alternating occupation of sites or intersites by atoms of selenium or oxygen is studied. Sharp redistribution of selenium and oxygen atoms depending on their chemical potentials, selenium chemical potential, and average occupation number of selenium is obtained. It is shown that at low temperatures selenium dominates while at higher temperatures it is replaced by oxygen.