

PACS: 65.50;81.30

Й.М. Стахіра, Н.К. Товстюк

Фазові переходи при термообробці плівок селенідів галію

*Львівський національний університет ім. Івана Франка, Факультет електроніки, кафедра фізики напівпровідників,
вул. Драгоманова 50, Львів, 79005, Україна*

Термодинаміка окислення GaSe досліджується в моделі ґратки з двома типами атомів (кисню і селену), кожен з яких може займати два енергетично різні стани (вузол – стан α , чи міжвузля – стан β). Отримано різкий перерозподіл: і) атомів селену і кисню залежно від хімічних потенціалів, ii) атомів селена в стані α і атомів кисню в стані β , залежно від хімічного потенціалу кисню. Вивчено вплив взаємодії в підґратці селену і кисню на умови фазового переходу в області різкого перерозподілу та умови розшарування між однорідними фазами які відповідають за структурні утворення Ga_2Se_3 і Ga_2O_3 в області фазового переходу. Показано, що область такого розшарування звужується з ростом температури.

Ключові слова: селенід галію, окислення, фазовий перехід.

Стаття поступила до редакції 13.03.2003; прийнята до друку 27.05.2003

I. Вступ

Особливість шаруватих кристалів – анізотропія хімічного зв'язку (всередині шару – сильний іонно-ковалентний зв'язок і слабкий Ван дер Ваальсівський між шарами) дозволяє просто отримувати тонкі зразки з ідеальними поверхнями, які інтенсивно використовуються для створення гетероструктур [1-3]. Такі кристали легко легуються, а насиченість зв'язків на поверхні призводить до низької поверхневої рекомбінації носіїв. Комбінація шаруватого кристалу, наприклад GaSe, з близьким до нього за геометрією оксидом Ga_2O_3 , приваблива можливістю розширення спектру fotocутливості з видимої в УФ область спектру, проте є проблематична за рахунок утворення інтерфейсного шару певної ширини. Так, наприклад, при термообробці на повітрі GaSe рентгенографічні, рентгенолюмінесцентні та катодолімінесцентні методи [4,5] підтвердили присутність на його поверхні плівки при низьких температурах ($T = 450$ C) і Ga_2O_3 при високих ($T \geq 750$ C). Однак присутність, навіть при високих температурах, прошарку Ga_2Se_3 , який відділяє плівку Ga_2O_3 від поверхні GaSe істотно погіршує спектр fotocутливості отриманої гетероструктури [6]. При зростанні температури окислення шар Ga_2O_3 стає структурно досконалішим та зменшується товщина інтерфейсного шару [6].

Метою даних досліджень є вивчення термодинамічної вигідності окислення GaSe в моделі ґраткового газу залежно від: а) температури, б) хімічних потенціалів та енергетичних параметрів

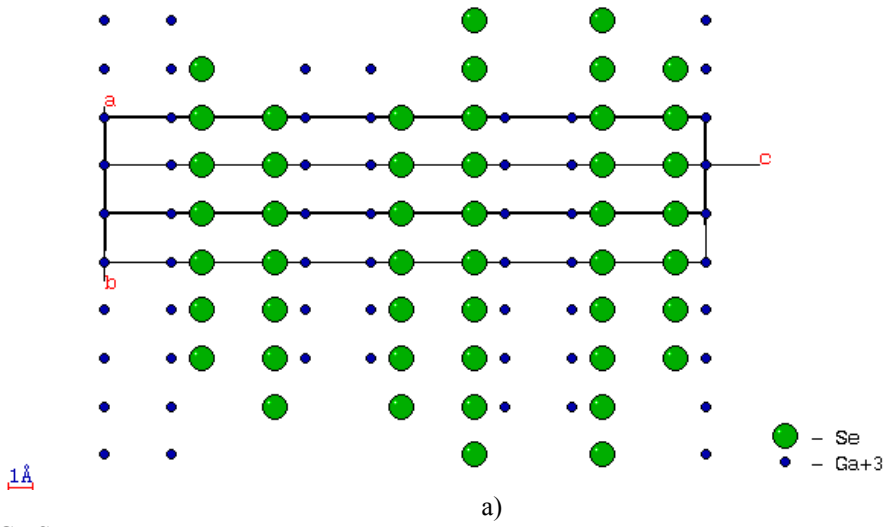
селену і кисню, в) середньої концентрації селена і хімічного потенціалу кисню, а також вплив взаємодії в підґратці селену і кисню на умови фазового переходу та умови розшарування між однорідними фазами які відповідають за структурні утворення Ga_2Se_3 і Ga_2O_3 в області фазового переходу.

II. Модель

При створенні моделі відштовхуємось від структурної подібності GaSe з (рис.1 а,б). Утворення останньої (Ga_2Se_3) будемо моделювати розміщенням додаткового атома Se (далі називатимемо його міжвузловим) між найближчими шарами In, оскільки халькоген в об'ємі кристалу може попадати у високо симетричні точки, тобто в точки локального мінімуму потенціалу, створюючи таким чином за певних умов, передумови створення макроскопічних областей типу Ga_2Se_3 (така модель підтверджується експериментально створенням вакансій халькогену під дією температурного фактора [7,8]). З ростом температури, і беручи до уваги сублимаційні властивості халькогену міжвузля заповнюються киснем створюючи структуру Ga_2O_3 (рис. 2). Кисень, подібно до халькогена, займає або його вакансії, створюючи стан α , або незайняті селеном точки локального мінімуму потенціалу створюючи стан β (рис. 3).

В моделі ґраткового газу гамільтоніан системи Se-O має вигляд

GaSe



Ga₂Se₃

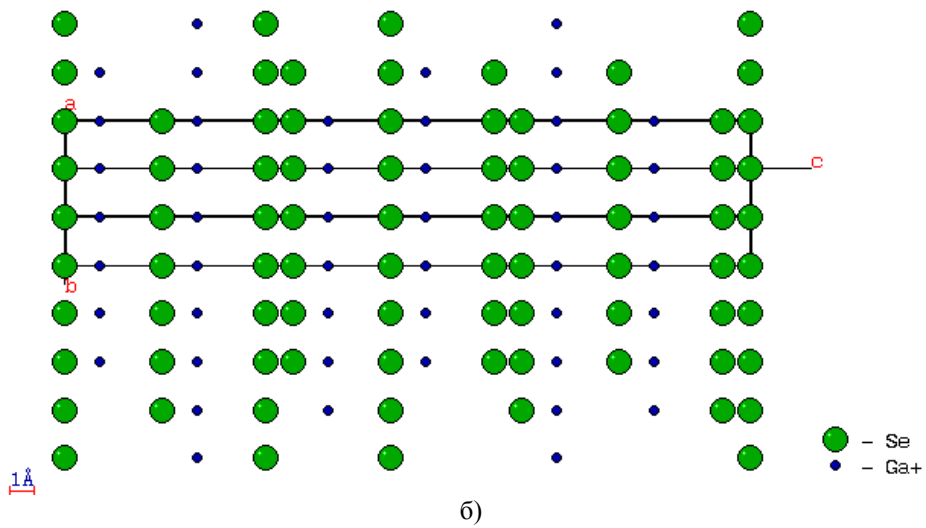


Рис. 1. Структура а) GaSe, б) Ga₂Se₃.

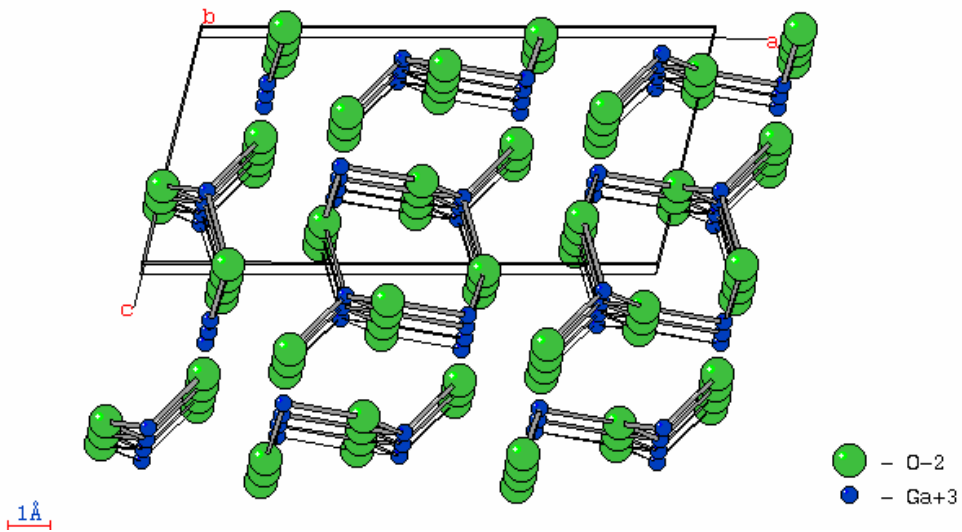


Рис. 2. Структура Ga₂O₃.

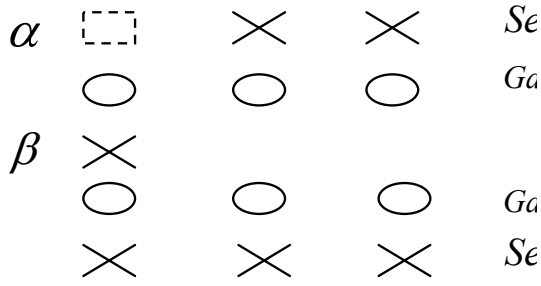


Рис. 3. Послідовність моноатомних шарів Ga, Se та одне з допустимих розміщень вакансії (α) чи міжвузлового (β) селена.

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{j,s} \{ \epsilon_{\alpha} n_{j\alpha} + \epsilon_{\beta} n_{j\beta} - \mu_{Se} (n_{j\alpha} + n_{j\beta}) \} + \\
 & + \sum_{j,s} \{ E_{\alpha} m_{j\alpha} (1 - n_{j\alpha}) + E_{\beta} m_{j\beta} (1 - n_{j\beta}) - \mu_O (m_{j\alpha} + m_{j\beta}) \} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j,s} \sum_{j',s'} [\Phi_{ss'}(jj') n_{js} n_{j's'} + F_{ss'}(jj') m_{js} m_{j's'} + \\
 & + 2\mathfrak{S}_{ss'}(jj') n_{js} m_{j's'}],
 \end{aligned} \quad (1)$$

де j – номер комірки, $s = \alpha, \beta$ – підгратка вузлового (α) чи міжвузлового (β) селена або кисню (рис. 3). $n_{j\alpha}, n_{j\beta}$ ($m_{j\alpha}, m_{j\beta}$) – числа заповнення атомів селену (кисню) у α і β підгратці, відповідно. Причому

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

$\epsilon_{\alpha}, \epsilon_{\beta}$ – енергії заповнення вузла чи міжвузля атомом селену, E_{α}, E_{β} – енергії заповнення вузла чи міжвузля атомом кисню, $\Phi_{s,s'}(jj')$, $F_{s,s'}(jj')$, $\mathfrak{S}_{s,s'}(jj')$ – енергії взаємодії в підгратці селену, кисню та між підграткою селену і кисню відповідно. Врахуємо що кисень заповнює s -підгратку лише коли вона не зайнята селеном, тобто

$$m_{js} = \begin{cases} 0, & n_{js} = 1, \\ 1, & n_{js} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Система знаходиться у рівновазі якщо термодинамічний потенціал, що описує її, а саме [9]

$$\Omega = -\theta \ln \prod_j \text{Sp} e^{-H_j/\theta + \Delta U} = -\theta \ln \prod_j Z_j \quad (4)$$

досягає мінімуму. В (4) H_j – власні значення рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1), $\theta = kT$. У випадку почергового заповнення станів α, β атомами селену чи кисню є 9 можливостей одночасного перебування в комірці і кисню і селену:

За умови відсутності взаємодій статистична сума має вигляд

$$\begin{aligned}
 Z_j = & \text{Sp} e^{-H_j/\theta} = 1 + e^{-(\epsilon_{\alpha} - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\epsilon_{\beta} - \mu_{Se})/\theta} + \\
 & + e^{-(E_{\beta} - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_{\alpha} + E_{\beta} - 2\mu_O)/\theta} + e^{-(\epsilon_{\beta} + E_{\alpha} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + \\
 & + e^{-(\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta} - 2\mu_{Se})/\theta} + e^{-(\epsilon_{\alpha} + E_{\beta} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(E_{\alpha} - \mu_O)/\theta}.
 \end{aligned} \quad (5)$$

З умови мінімуму термодинамічного потенціалу знаходимо середні концентрації селену і кисню,

нормовані до кількості комірок j .

$$\bar{n}_{Se} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_{Se}}, \quad \bar{n}_O = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_O}. \quad (6)$$

Розрахунки будуть проводитись в режимі а) $\mu_{Se} = \text{const}$; $\mu_O = \text{const}$, коли система є в рівновазі з термостатом (зовнішнім оточенням кристалу), який постачає атоми селену і кисню. б) режим $\bar{n}_{Se} = \text{const}$; $\mu_O = \text{const}$ в системі заданим є загальне число атомів селену та хімічний потенціал кисню.

В першому з цих випадків співвідношення (6) визначає n як функцію від μ . В другому (6) є рівнянням, з якого може бути знайдено значення хімічного потенціалу селену, що відповідає певній концентрації атомів кисню. Вказані два режими ($\mu = \text{const}$ та $\bar{n} = \text{const}$) можна розглядати з єдиних позицій, виходячи з основних характеристичних функцій і базуючись на відповідних умовах термодинамічної рівноваги.

$$\begin{aligned}
 \bar{n}_{Se} = & [e^{-(\epsilon_{\alpha} - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\epsilon_{\beta} - \mu_{Se})/\theta} + e^{-(\epsilon_{\beta} + E_{\alpha} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + \\
 & + 2e^{-(\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta} - 2\mu_{Se})/\theta} + e^{-(\epsilon_{\alpha} + E_{\beta} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta}] / Z, \\
 \bar{m}_O = & [e^{-(E_{\alpha} - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_{\beta} - \mu_O)/\theta} + e^{-(\epsilon_{\beta} + E_{\alpha} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta} + \\
 & + 2e^{-(E_{\alpha} + E_{\beta} - 2\mu_O)/\theta} + e^{-(\epsilon_{\alpha} + E_{\beta} - \mu_O - \mu_{Se})/\theta}] / Z,
 \end{aligned} \quad (7)$$

де Z має вигляд (5).

III. Розрахунки

Випадок а): числові розрахунки згідно (7) показують можливість різкого перерозподілу атомів Se та O залежно від μ_{Se}, μ_O (далі всі числові значення енергетичних параметрів будуть приводитись в eV). В оцінках енергетичних параметрів $\epsilon_{\alpha}, \epsilon_{\beta}, E_{\alpha}, E_{\beta}$ будемо орієнтуватись на енергія зв'язку халькогена в напівпровіднику типу A_3B_6 і оксиді галію [9,10], тоді як для кисню на енергію окисації поверхні та енергію зв'язку кисню у оксидах галію [10]. Тому, енергія заповнення кисню у вузлах гратки становить

$$E_{\alpha} = \frac{\epsilon_{\alpha}}{10}, \quad E_{\beta} > E_{\alpha}, \quad \text{а для селену } \epsilon_{\beta} > \epsilon_{\alpha}, \quad \epsilon_{\alpha} = 3 \quad [11].$$

Діаграми $\bar{n}_{Se} = f(\mu_O, \mu_{Se})$, $\bar{n}_O = f(\mu_O, \mu_{Se})$ при $1/\theta = 40, 11,6(\text{eV}^{-1})$ ($T = 300 \text{ K}, 1000 \text{ K}$), приведені на рис. 4, показують, що при низьких температурах $\bar{n}_{Se} = \bar{m}_O = 1$ в області

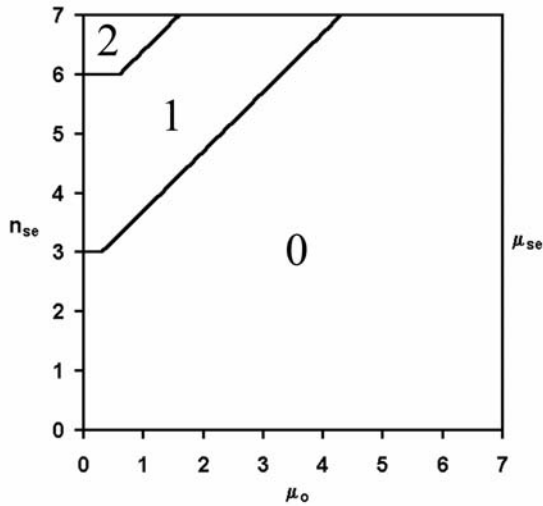
$$\begin{aligned}
 \epsilon_{\alpha} < \mu_{Se} < \epsilon_{\beta}, \quad \mu_O + \epsilon_{\alpha} - E_{\alpha} < \mu_{Se} < \mu_O + \epsilon_{\beta} - E_{\beta} \\
 E_{\alpha} < \mu_O < E_{\beta}, \quad \mu_{Se} - \epsilon_{\alpha} + E_{\alpha} < \mu_O < \mu_{Se} - \epsilon_{\beta} + E_{\beta}
 \end{aligned} \quad (8)$$

З ростом температури ця область зменшується і розширюються проміжні області $0 < \bar{n}_{Se,O} < 1, 1 < \bar{n}_{Se,O} < 2$ [12].

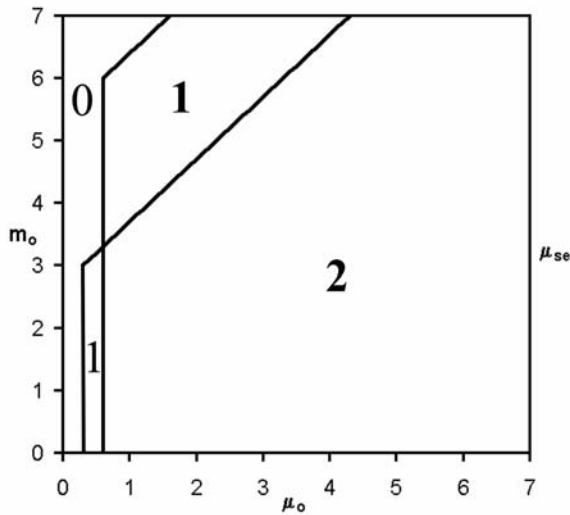
Випадок б): виходячи з першого рівняння системи (7) отримаємо рівняння для μ_{Se}

$$ae^{2\mu_{Se}/\theta} + be^{\mu_{Se}/\theta} + c = 0, \quad (9)$$

де

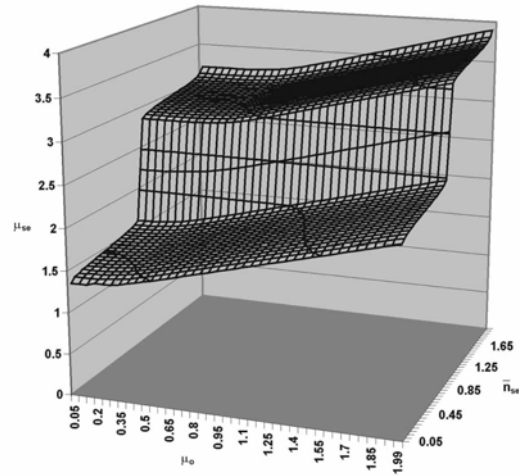


а)

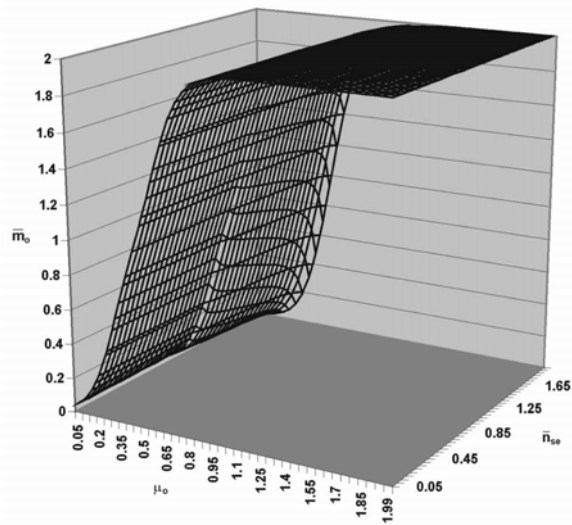


б)

Рис. 4. Діаграми $\bar{n}_{Se} = f(\mu_O, \mu_{Se})$, $\bar{n}_O = f(\mu_O, \mu_{Se})$ при $I/\Theta=40$ ($T = 300$ K).



а)



б)

Рис. 5. Числові розрахунки $\mu_{Se} = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$, $\bar{m}_O = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$.

$$\begin{aligned} a &= (2 - \bar{n}_{Se}) e^{-(\epsilon_\alpha + \epsilon_\beta)/\theta}, \\ b &= (1 - \bar{n}_{Se}) \left[e^{-\epsilon_\alpha/\theta} + e^{-\epsilon_\beta/\theta} + e^{-(\epsilon_\beta + E_\alpha - \mu_O)/\theta} + e^{-(\epsilon_\alpha + E_\beta - \mu_O)/\theta} \right], \\ c &= -\bar{n}_{Se} \left[1 + e^{-(E_\beta - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_\alpha - \mu_O)/\theta} + e^{-(E_\alpha + E_\beta - 2\mu_O)/\theta} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Підставивши отримані значення μ_{Se} в (7) отримаємо \bar{m}_O . Числові розрахунки $\mu_{Se} = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$, $\bar{m}_O = f(\bar{n}_{Se}, \mu_O)$ представлені на рис. 5.

Результати обчислень проведених для обох режимів добре узгоджуються між собою і дозволяють прогнозувати умови різкого їх перерозподілу в різних підгратках залежно від енергетичних параметрів і температури.

IV. Врахування взаємодії між селеном і киснем

В наближенні молекулярного поля дослідимо вплив взаємодії між атомами селену (кисню) в різних міжвузлях $\Phi_{\beta,\beta}(j,j') \neq 0$, $F_{\beta,\beta}(j,j') \neq 0$, $\mathfrak{Z}_{\beta,\beta}(j,j') \neq 0$ в області різкого переходу (рис. 4). Обмежимося випадком коли селен і кисень знаходиться у міжвузлі, тобто $\mu_{Se} \approx \epsilon_\beta$; $\mu_{Se} \approx \mu_O + \epsilon_\beta - E_\beta$. Нехай відсутній кисень, що математично описується границею $E_\beta \rightarrow \infty$, $F_{\beta\beta} = 0$, $\mathfrak{Z}_{\beta\beta} = 0$. Тоді в (1) залишається один доданок відповідальний за взаємодію $\frac{1}{2} \sum_{jj'} \Phi_{\beta,\beta}(jj') n_{j\beta} n_{j'\beta}$ і (1) має вигляд

$$H = \sum_j \epsilon_\beta n_{j\beta} + \sum_j \left(\sum_{j'} \Phi_{\beta\beta}(j,j') \langle n_{j\beta} \rangle \right) n_{j\beta} = \sum_j \tilde{\epsilon}_\beta n_{j\beta}, \quad (11)$$

де

$$\tilde{\varepsilon}_\beta = \varepsilon_\beta + \sum_j \Phi_{\beta,\beta} (jj') \langle n_{j\beta} \rangle. \quad (12)$$

Повторивши процедуру (1)-(6) і враховуючи (10) отримаємо

$$\bar{n}_\beta = \frac{1}{e^{\beta(\tilde{\varepsilon}_\beta - \mu_{Se})} + 1}, \quad (13)$$

де $\tilde{\varepsilon}_\beta = \varepsilon_\beta + \Phi_{\beta\beta} \bar{n}_\beta$. Як випливає з розрахованих залежностей концентрації \bar{n}_β від μ_{Se} (рис. 6) s-характер переходу до фази $\bar{n}_\beta = 1$ – перехід 1-го роду і відбувається в області $\mu_{Se} \approx \varepsilon_\beta$ при температурах $T < T_k$. Значення \bar{n}_β , які лежать в проміжку A'B' між максимальним і мінімальним μ_{Se} в області завитка залежності $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$ відповідають нестійким станам, подібно до появи нестійких станів реального газу на ізотермі ван дер Ваальса $p = f(V)$. Відомо, що при фазових перетвореннях величина питомого термодинамічного потенціалу залишається незмінною (термодинамічна рівність Клаузіуса). Звідси випливає рівність площ криволінійних фігур OBB' та OAA', яка визначає положення вертикалі AB. Відрізки AA', BB' відповідають метастабільним станам.

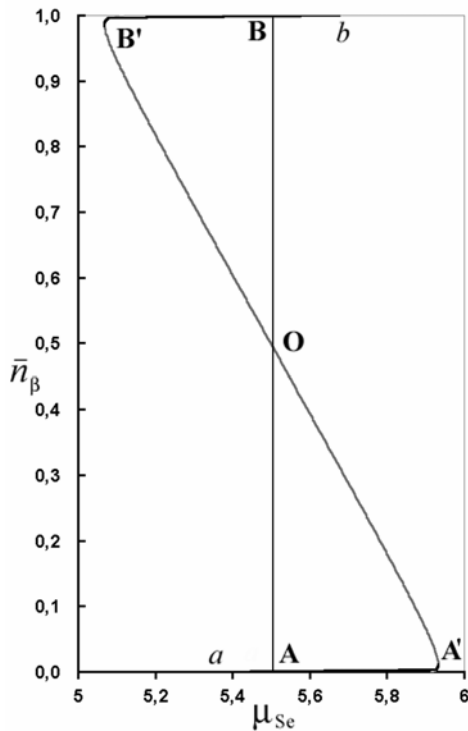


Рис. 6. Залежність $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$ в області фазового переходу I-го роду при $\Phi_{\beta\beta} = -0,6\text{eV}$.

Таким чином залежність $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$ розпадається на дві гілки *a*, *b*, точки яких відповідають $(\mu_{Se}, \bar{n}_\beta)$, що описують фізично реальні і метастабільні стани і які відокремлені одні від

одних смугою нестійких станів A'B'. Внаслідок цього неможливий неперервний перехід системи одночасно з нижньої на верхню гілку, в той час як на кожній з цих гілок мають місце неперервні переходи між будь-якими станами. При фіксованому значенні хімпотенціалу селена s- характер переходу має місце при від'ємних значеннях $\Phi_{\beta\beta} < -\varepsilon_\beta/10$, тобто притягання між Se у міжвузельному стані. Значення $\Phi_{\beta\beta}$ впливає на тип залежності $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$. Як видно з рис. 7, зменшення взаємодії притягання між селенами (зростання $\Phi_{\beta\beta}$) призводить до зростання кількості \bar{n}_β і зменшення області значень μ_{Se} , які відповідають метастабільним станам та зменшення довжини відрізка A'B', який відповідає нестійким станам.

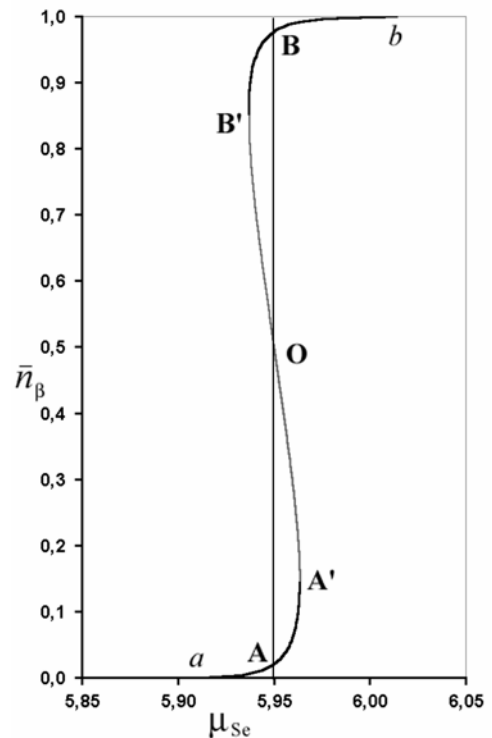


Рис. 7. Залежність $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$ в області фазового переходу I-го роду при $\Phi_{\beta\beta} = -0,1\text{eV}$.

У випадку відштовхування між селенами у різних міжвузлях, перехід до $\bar{n}_\beta = 1$ стає плавним (рис. 8).

Нехай тепер селен і кисень одночасно перебувають в підгратці β і $\mathfrak{Z}_{ss'}(jj') = 0$. Тоді

$$\bar{n}_\beta = \frac{1}{e^{\beta(\tilde{\varepsilon}_\beta - \mu_{Se})} + e^{\beta(\tilde{E}_\beta - \tilde{E}_\beta + \mu_O - \mu_{Se})} + 1}, \quad (14)$$

$$\bar{m}_\beta = \frac{1}{e^{\beta(\tilde{E}_\beta - \mu_O)} + e^{-\beta(\tilde{\varepsilon}_\beta - \tilde{E}_\beta + \mu_O - \mu_{Se})} + 1},$$

де $\tilde{\varepsilon}_\beta = \varepsilon_\beta + \Phi_{\beta\beta} \bar{n}_\beta$, $\tilde{E}_\beta = E_\beta + F_{\beta\beta} \bar{n}_\beta$. (15)

Залежності $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$, $\bar{m}_\beta = f(\mu_O)$, розраховані згідно (14) при $\Phi_{\beta\beta} = -0,11\text{eV}$, $F_{\beta\beta} = -0,09\text{eV}$ мають аналогічний s-характер до представленої на рис. 7,

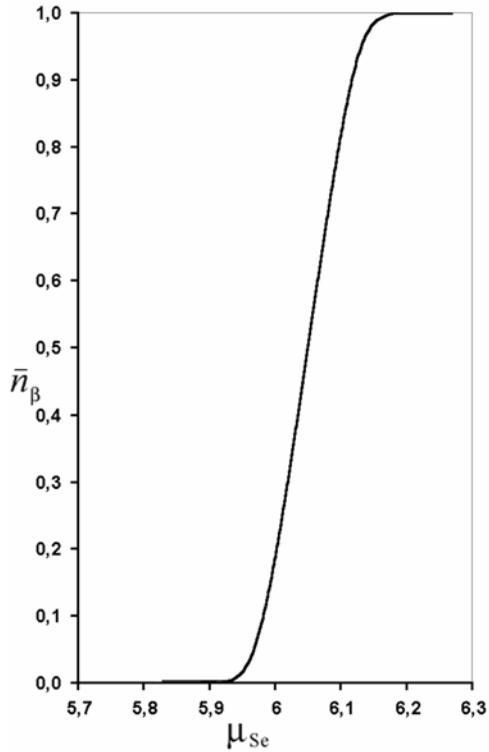


Рис. 8. Залежність $\bar{n}_\beta = f(\mu_{Se})$ при $\Phi_{\beta\beta} = 0, 1eV$.

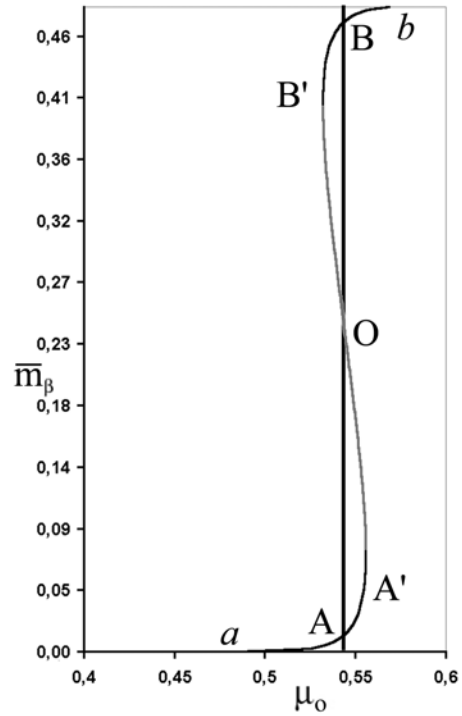


Рис. 9. Залежність $\bar{m}_\beta = f(\mu_O)$ при $\bar{n}_\beta = 0,08, F_{\beta\beta} = -0,25, \Phi_{\beta\beta} = 0, 1eV$.

який зберігається в області $\mu_{Se} \approx \epsilon_\beta$ і поширюється в область $\mu_{Se} \approx \mu_O + \epsilon_\beta - E_\beta$.

Взаємодія між підгратками селену і кисню має вигляд

$$\mathfrak{V}_{ss'}(jj') = \sum_{j \neq j'} \sum_{ss'} \mathfrak{V}_{ss'}(jj') n_{js} m_{j's'} + \sum_j \sum_{s \neq s'} \mathfrak{V}_{ss'}(j) n_{js} m_{j's'} \cdot (16)$$

Її врахування в наближенні молекулярного поля призводить до перенормування енергетичних параметрів. У випадку вивчення лише \square -підгратки розв'язується система рівнянь (13), (14) з параметрами

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}_\beta &= \epsilon_\beta + \Phi_{\beta\beta} \bar{n}_\beta + \mathfrak{V}_{\beta\beta} \bar{m}_\beta, \\ \tilde{E}_\beta &= E_\beta + F_{\beta\beta} \bar{m}_\beta + \mathfrak{V}_{\beta\beta} \bar{n}_\beta. \end{aligned} \quad (17)$$

Як показують розрахунки, взаємодія між селеном і киснем (притягування чи відштовхування) не впливає на існування фазового переходу I-го роду.

У випадку $\bar{n}_{Se} = \text{const}; \mu_O = \text{const}$, коли в системі заданим є загальне число атомів селену та хімічний потенціал кисню, для β -підгратки селену і кисню з (13) і (14) отримаємо систему рівнянь з якої визначаються \bar{m}_β, μ_{Se}

$$\begin{aligned} \bar{m}_\beta \left[1 + e^{(E_\beta + F_{\beta\beta} \bar{m}_\beta - \mu_O)/\theta} \right] + \bar{m}_\beta (1 - \bar{n}_\beta) &= (1 - \bar{n}_\beta), \\ e^{(\epsilon_\beta - \mu_{Se})/\theta} &= \frac{1 - \bar{n}_\beta}{\bar{n}_\beta e^{\Phi_{\beta\beta}} \left[1 + e^{-(E_\beta + F_{\beta\beta} \bar{m}_\beta - \mu_O)/\theta} \right]}. \end{aligned} \quad (18)$$

Числові розрахунки показали що залежність $\bar{m}_\beta = f(\mu_O)$ як і $\mu_{Se} = f(\mu_O)$ також мають s-подібний характер (рис. 9). Причому чим більше значення \bar{n}_β ,

тим більша кількість нестабільних станів (довжина відрізка BB').

З ростом температури розвивається s-подібний характер поведінки $\bar{m}_\beta = f(\mu_O)$, і вона стає плавної подібно до представленої на рис. 8, тобто зникає розшарування в системі.

V. Висновки

В роботі досліджується термодинаміка окиснення GaSe в моделі ґраткового газу з почерговим заповненням вузлів селену (α) чи високосиметричних точок кристалічної ґратки, що характеризуються локальними мінімумами потенціалу (β), атомами селену чи кисню. Термодинамічно рівноважні стани системи Se-O у таких підгратках досліджуються у режимі: заданих хімічних потенціалів кисню і селену. Фіксація хімічних потенціалів описує процес, коли пара селену утворює певну рівноважну атмосферу довкола поверхні зразка за рахунок його випаровування. Знайдено зв'язок між енергетичними параметрами та хімічними потенціалами кисню і селену при яких має місце різкий перерозподіл селену і кисню при низьких температурах. А саме, при

$$\begin{aligned} \mu_{Se} &= \epsilon_\alpha, \mu_{Se} = \mu_O + \epsilon_\alpha - E_\alpha \\ \mu_O &= E_\alpha, \mu_O = \mu_{Se} - \epsilon_\alpha + E_\alpha \end{aligned}$$

має місце 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

$$\mu_{\text{Se}} = \varepsilon_{\beta}, \mu_{\text{Se}} = \mu_{\text{O}} + \varepsilon_{\beta} - E_{\beta}$$

$$\mu_{\text{O}} = E_{\beta}, \mu_{\text{O}} = \mu_{\text{Se}} - \varepsilon_{\beta} + E_{\beta}$$

– між однорідними фазами $\bar{n}_{\text{Se}} = 1$ і $\bar{n}_{\text{Se}} = 2$ та $\bar{m}_{\text{O}} = 1$ і $\bar{m}_{\text{O}} = 2$. Як випливає з розрахунків, для даної моделі при низьких температурах і $\mu_{\text{O}} < E_{\alpha}$, $\mu_{\text{Se}} > \varepsilon_{\alpha}$ кисень в ґратці практично відсутній, а при високих температурах і $\mu_{\text{O}} > E_{\alpha}$, $\mu_{\text{Se}} < \varepsilon_{\alpha}$ – майже відсутній селен. З фізичних міркувань зрозуміло, що термообробка GaSe на повітрі при низьких температурах, за рахунок створення газоподібним селеном приповерхневого шару, відповідає малим значенням μ_{O} . З ростом температури, зменшується μ_{Se} , за рахунок його розчинення в атмосфері кисню і зростає останній. Показано, що з ростом температури, при незмінних енергетичних параметрах дещо звужується область хімічних потенціалів кисню і селену при яких $\bar{n}_{\text{Se}} \neq 0$. Врахування особливостей поведінки селена і кисню, тобто активної сублімації халькогена з поверхні та зменшення енергії активації кисню на поверхні з ростом температури на мові енергетичних параметрів відбивається в залежності $\varepsilon_{\alpha, \beta} = f(T)$, $E_{\alpha, \beta} = f(T)$ (чим більша температура тим більше значення ε_{α} та менше E_{α} , E_{β}). За таких умов при високих температурах (рис. 4) кисень витісняє селен практично повністю.

У випадку $\bar{n}_{\text{Se}} = \text{const}$, $\mu_{\text{O}} = \text{const}$ при низьких температурах встановлено що зменшення концентрації селена приводить до стрибкоподібного зменшення μ_{Se} при $\bar{n}_{\text{Se}} = 1$ незалежно від значення μ_{O} . При $T > 1000$ К сходинка згладжується і μ_{Se} плавно росте з ростом \bar{n}_{Se} .

Врахування взаємодії в підсистемі селену і кисню показує що, за умови притягання в підґратці селену і кисню, області різкого перерозподілу селену і кисню відповідають фазовому переходу першого роду зі стрибком середніх чисел заповнення які відповідають за структурні утворення Ga_2Se_3 і Ga_2O_3 . Можливість одночасного існування (при одному і тому самому значенні хімічного потенціалу) станів з малими і великими середніми числами заповнення селену чи кисню вказує на можливість розшарування такої системи, тобто при термообробці GaSe не виключена можливість існування одночасно і Ga_2Se_3 і Ga_2O_3 . Область такого розшарування звужується з ростом температури.

Подяка

Представлені в роботі дослідження фінансувались держбюджетною темою Фк-29Б Львівського національного університету ім. І. Франка. Автори щиро вдячні проф. Стасюку І.В. за обговорення результатів роботи.

- [1] G.P. Vassilev, B. Daouchi, M.-Crecord, J.-C. Tedenae. // *J. of Alloys and Compounds*, **269**, p. 107 (1998).
- [2] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, А.Д. Огородник. Гетероструктури на основе селенидов индия // *Изв. РАН: Неорг. Матер.*, **32**(8), сс.937-940, (1991).
- [3] З.Д. Ковалюк, В.И. Катерник. // *ЖТФ*, **6**, с. 81 (1998).
- [4] N.N. Berchenko, O.A. Balitskii, R.V. Lutsiv, V.P. Savchyn, V.I. Vasylytsiv. // *Materials chemistry and physics*, **51**, с. 125 (1997).
- [5] V.P. Savchyn, Y.M. Stakhira, V.B. Kytsaj. // *Mol.Phys.Rep.*, **24**, сс. 184, (1999).
- [6] V.P. Savchyn, V.B. Kytsai. Photoelectric properties of heterostructure // *Thin Solid Films*, 361-362, p.123-125, (2000).
- [7] П.Е. Мозоль, Н.А. Сальков, П.А. Скубенко, З.Д. Ковалюк. О природе собственных дефектов слоистых полупроводников GaSe // *ФТТ*, **27**(12), сс.3966-3972 (1985).
- [8] Ю.П. Гнатенко, П.А. Скубенко, З.Д. Ковалюк, В.М. Каминский, С.В. Гаврилюк. Влияние базисных дефектов кристаллической структуры на экситонные спектры люминесценций селенида галлия // *ФТТ*, **29**(7), сс.2163-2165, (1987).
- [9] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках*. Мир, Москва (1985).
- [10] Н.Н. Tippins. // *Phys.Rev.*, **140**(1), p. A316 (1965).
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, Москва (1978).
- [12] N.K. Tovstyuk. Thermodynamics of GaSe oxidation in the gas lattice model // *International Ukrainian-Poland Conference on the Phys. And Chem Problems of Solid State Physic*, Abstracts (2002).

Y.M. Stakhira, N.K. Tovstyuk

Phase Transitions at the Heat Treatment of Gallium Selenides Films

*Ivan Franko Lviv National University, electronic faculty, semiconductor physics department,
50, Dragoanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The thermodynamics of GaSe oxidation is researched on lattice model with two types of atoms (oxygen and selenium), which occupy two energy different states (lattice – α -state or interlattice – β -state). The sharply redistribution is received: i) by selenium and oxygen atomics due to chemical potentials, ii) by selenium atomics at the α -state and oxygen atomics at the β -state, due to oxygen chemical potential. The influence of interaction on selenium and oxygen sublattice on phase transition conditions on sharply redistribution fields and exfoliation conditions between uniform phases, which answer on structural formation Ga_2Se_3 and Ga_2O_3 on phase transition fields are study. It is shown, that exfoliation field specializes with temperature increase.