

Т.Д. Крушельницька<sup>1</sup>, Й.М. Стахіра<sup>2</sup>, Н.К. Товстюк<sup>2</sup>

## Термодинаміка кристалізації плівок селенідів індію в моделі ґраткового газу

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. Бандери, 12, Львів, 79012, Україна

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки,  
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

В рамках псевдоспін-електронної моделі описується термодинаміка кристалізації плівок селенідів індію різного морфологічного складу з врахуванням впливу взаємодії надлишкових іонів індію з електронною підсистемою. Основні властивості процесу кристалізації плівок та виникнення тої чи іншої фази вивчаються за умови постійного як хімічного потенціалу іонів індію,  $\mu$ , так і енергії Фермі вільних носіїв. Встановлено, що за певних критичних значень  $\mu$ , які залежать і від стану електронної підсистеми,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F$ , і від параметра  $g$  взаємодії між іонною і електронною підсистемами має місце фазовий перехід I-го роду між фазою  $In_4Se_3$  і фазою  $InSe$ . Встановлено, що фаза  $In_4Se_3$  появляється при нижчих температурах ( $T < T_c$ ) лише за умови додатних значень електронної енергії,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F + g/2$ , для всіх зайнятих станів ( $\varepsilon_0 < \varepsilon_F$ ), тобто у випадку, коли вільними носіями є дірки.

**Ключові слова:** термодинаміка кристалізації, псевдо спін-електронна модель, фазові переходи,

*Стаття постуила до редакції 07.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.*

### Вступ

Шаруватим кристалам властивий політипізм і сублімаційні властивості халькогена. Це урізноманітнює фазовий склад отриманих плівок  $InSe$  від  $InSe-In_2Se_3-In_4Se_3$ . З другого боку фазовий склад моно- чи субселенідів індію в різних станах (аморфному чи кристалічному) визначає відмінності в їх оптичних, електричних, фото- та термоелектричних властивостях [1,2]. Тому аналіз термодинаміки та кінетики утворення нових фаз при морфологічних, фазових орієнтаційних та структурних перетвореннях плівок селенідів індію розширює їх практичне використання [3,4].

Предметом окремих досліджень є вивчення закономірностей термостимульованих процесів структурних і фазових перетворень в плівках селенідів індію різної товщини [2,4]. Відомо, наприклад, що бінарна сполука  $InSe$  може бути в різних структурних станах:  $InSe$ ,  $In_4Se_3$ , причому, залежно від товщини плівки при однаковому вмісті атомів  $In$  і  $Se$  в аморфному стані, після кристалізації плівки отримується плівка складу  $InSe$  в випадку тонких плівок ( $d < 0,4$  нм), і  $In_4Se_3$  – у випадку товстих ( $d > 0,4$  нм) [4]. Відомо також, що плівки більшої товщини кристалізуються при нижчих температурах ніж тонші за товщиною плівки.

Метою даної роботи є моделювання термодинаміки кристалізації плівок селенідів індію з врахуванням впливу взаємодії надлишкових іонів індію з електронною підсистемою. З'ясовуються умови, при яких структура  $In_4Se_3$  є термодинамічно більш стійкою.

### I. Модель

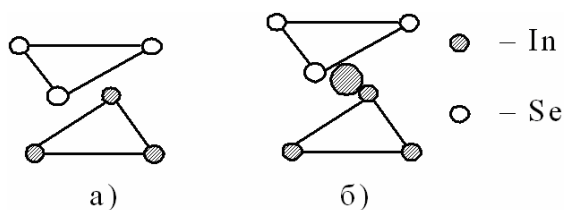
У ґратці моноселеніду індію  $N_{In} = N_{Se}$ , а в субселеніді індію  $In_4Se_3$   $N_{In} > N_{Se}$ . Модельно цей факт можна відтворювати як  $(InSe)_3 + In$  (рис. 1), тобто розглядати комірку з надлишковим  $In$  між площинами  $In$  та  $Se$ , як це було зроблено в [5]

Термодинамічну вигідність кристалізації плівки моно- чи субселеніду в залежності від температури та хімічного потенціалу індію можна розглядати в рамках псевдоспіново-електронної моделі яка була запропонована в [6] для опису системи типу ґраткового газу

$$H = H_s + H_{se} + H_e \quad (1)$$

тут перші два доданки описують енергію підсистеми іонів індію

$$H_s = -\mu S_i^z + J \sum_j S_i^z S_j^z, \quad (2)$$



**Рис. 1.** Модельна структура молекули  $InSe$  (а) і  $In_4Se_3$  (б).

де  $\mu$  хімічний потенціал іонів  $In$ ;  $S_i^z = -1/2$  відповідає структурі  $InSe$ , а  $S_i^z = 1/2$  – структурі  $In_4Se_3$  та енергію електронів

$$H_e = (\varepsilon_0 - \varepsilon_F) n_i. \quad (3)$$

де  $n_i$  – число заповнення електрона у стані  $\varepsilon_0$ .

Враховано також ефективну зміну електронної

енергії при появі або зникненні іона індію:

$$H_{se} = gn_i S_i^z \quad (4)$$

Взаємодія між надлишковими іонами  $In$  враховується в наближенні молекулярного поля. У цьому випадку гамільтоніан моделі матиме вигляд

$$H_{MF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} NJ \langle S^z \rangle^2 \quad (5)$$

$$H_i = (\varepsilon_0 - \varepsilon_F) n_i + gn_i S_i^z - (\mu + J \langle S^z \rangle) S_i^z, \quad (6)$$

Середнє значення  $\langle S^z \rangle$  відповідає параметру

порядку  $w = \langle S^z \rangle + \frac{1}{2}$ , який описує присутність фази  $In_4Se_3$

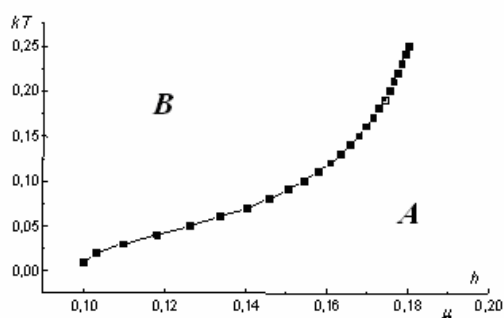
Статсума моделі розраховується у два етапи. На першому відбувається підсумовування за електронними спінами

$$Z = Sp_{(S)} \left[ e^{\beta((\mu+J\langle S^z \rangle)S_i^z)} + e^{-\beta[(gS_i^z - \tilde{\varepsilon}_F)]} e^{\beta((\mu+J\langle S^z \rangle)S_i^z)} \right] \equiv Ae^{\beta\mu^* S_i^z} \quad (7)$$

де  $\tilde{\varepsilon}_F = \varepsilon_0 - \varepsilon_F$ , ефективний хімічний потенціал  $\mu^*$  визначається з умови

$$th \frac{\beta}{2} \mu^* = \frac{\sinh \frac{\beta}{2} \tilde{\mu} + e^{\beta \tilde{\varepsilon}_F} \sinh \frac{\beta}{2} (\tilde{\mu} + g)}{\cosh \frac{\beta}{2} \tilde{\mu} + e^{\beta \tilde{\varepsilon}_F} \cosh \frac{\beta}{2} (\tilde{\mu} + g)}, \quad \tilde{\mu} = \mu + J \langle S^z \rangle$$

Другий етап – підсумовування за змінною  $S_i^z$ ; в результаті статсума матиме вигляд



**Рис. 2.** Лінія рівноваги фаз у випадку  $\tilde{\varepsilon}_F = -0,05$ .

$$Z_i = 2 \left[ \cosh \beta \tilde{\mu} + e^{2\beta \tilde{\varepsilon}_F} \cosh \beta (\tilde{\mu} - g) + 2e^{\beta \tilde{\varepsilon}_F} \cosh \beta \left( \tilde{\mu} - \frac{g}{2} \right) \right] \quad (8)$$

Термодинамічний потенціал в наближенні середнього поля:

$$\frac{\Omega}{N} = -\theta \ln Z_i + \frac{1}{2} J \langle S^z \rangle^2 \quad (9)$$

Для дослідження умов рівноваги розглянемо режим  $\mu = const$  і  $\varepsilon_F = const$ . Для цих умов рівновага визначається мінімумом термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \langle S^z \rangle}_{T, \varepsilon_F, \mu} = 0 \quad (10)$$

Рівняння для параметру  $\eta \equiv \langle S^z \rangle$  отримане з умови (10) у випадку  $\varepsilon_F = const$  і  $\mu = const$  має вигляд

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\sinh \beta \tilde{\mu} + e^{2\beta \tilde{\varepsilon}_F} \sinh \beta (\tilde{\mu} - g) + 2e^{\beta \tilde{\varepsilon}_F} \sinh \beta \left( \tilde{\mu} - \frac{g}{2} \right)}{\cosh \beta \tilde{\mu} + e^{2\beta \tilde{\varepsilon}_F} \cosh \beta (\tilde{\mu} - g) + 2e^{\beta \tilde{\varepsilon}_F} \cosh \beta \left( \tilde{\mu} - \frac{g}{2} \right)} \quad (11)$$

Виділимо нульовий розв'язок  $\eta = 0$  з рівняння (11) для параметру  $\eta$  як функції хімічного потенціалу і температури  $\eta = f(\mu, T)$  і знайдемо відповідний для нього хімічний потенціал  $\mu_0$

$$\mu_0 = \frac{2}{\beta} \ln \frac{1 + e^{\beta g/2} e^{\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_F)}}{1 + e^{-\beta g/2} e^{\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_F)}} \quad (12)$$

При  $\mu = \mu_0$  і температурі нижче критичної ( $T < T_c$ ) відбувається фазовий перехід між фазами

$\eta = -1/2$  ( $InSe$ ) і  $\eta = 1/2$  ( $In_4Se_3$ ), який має характер переходу першого роду. Послідовність фаз при зміні температури визначається знаком електронної енергії  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F$ .

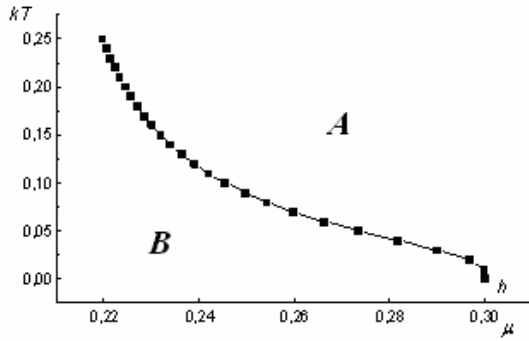


Рис. 3. Лінія рівноваги фаз у випадку  $\tilde{\varepsilon}_F = 0,05$ .

На рис. 2 і рис. 3 наведені лінії рівноваги фаз  $\mu = f(T, \varepsilon_0 - \varepsilon_F)$  для двох випадків:  $\tilde{\varepsilon}_F/J = -0,05$  і  $\tilde{\varepsilon}_F/J = 0,05$ . Нижче всі енергетичні параметри подані в одиницях  $J$  ( $J=1$ ), а саме:  $g/J = 0,2$ ;  $\mu/J = 0,3$ ;  $0 < kT/J \leq J/4$ .

## II. Фазові діаграми

Як видно з рис. 2 і рис. 3 крива рівноваги фаз  $T(h)$  має нахил відносно осей; в результаті з'являється можливість зміни фаз при збільшенні (зменшенні) температури. За умови що енергія основного стану електрона лежить нижче енергії Фермі ( $\varepsilon_0 - \varepsilon_F < 0$ ), більш стабільною при температурах нижче точки переходу є фаза А ( $In_4Se_3$ ). В протилежному випадку послідовність фаз є зворотною. Температурну залежність параметра  $\eta$  в області хімічного потенціалу  $\mu$ , де відбувається фазовий перехід наведено на рис. 4 і рис. 5.

## III. Обговорення

Запропоновано псевдоспін-електронну модель до опису термодинаміки кристалізації плівок селенідів індію різного морфологічного складу, яка дозволяє прогнозувати тип провідності у отриманій сполуці залежно від температури кристалізації. Основні властивості процесу кристалізації плівок та виникнення тої чи іншої фази вивчаються за умови постійного як хімічного потенціалу іонів індію,  $\mu$ , так і енергії Фермі вільних носіїв.

Встановлено, що за певних критичних значень  $\mu$ , які залежать і від стану електронної підсистеми,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F$ , і від параметра  $g$  взаємодії між іонною і електронною підсистемами, (див. (12)) має місце

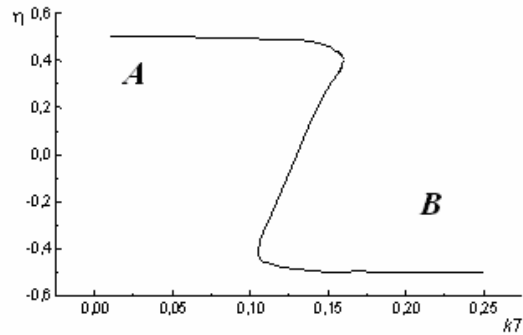


Рис. 4. Температурна залежність параметру  $\eta$  при  $\tilde{\varepsilon}_F = -0,05$  і  $\mu = 0,16$ .

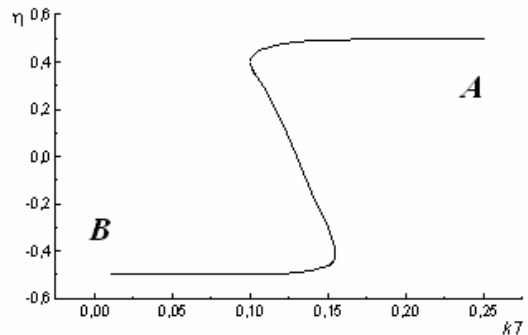


Рис. 5. Температурна залежність параметру  $\eta$  при  $\tilde{\varepsilon}_F = 0,05$  і  $\mu = 0,236$ .

фазовий перехід I-го роду між фазою  $In_4Se_3$  (в моделі це фаза А) і фазою  $InSe$  (фаза В).

Фаза  $In_4Se_3$  з'являється при нижчих температурах ( $T < T_c$  лише за умови додатних значень електронної енергії,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F + g/2$ , для всіх зайнятих станів ( $\varepsilon_0 < \varepsilon_F$ ). У цьому випадку вільними носіями є дірки, що підтверджується і експериментальними даними – плівки  $In_4Se_3$  характеризуються  $p$ -типом провідності. Від'ємні значення електронної енергії,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F - g/2$ , для всіх зайнятих станів ( $\varepsilon_0 < \varepsilon_F$ ) мають місце при  $T > T_c$ , що відповідає утворенню фази  $InSe$ .

Отриманий в моделі випадок появи фази  $In_4Se_3$  при температурах ( $T > T_c$ ) має місце за умови незайнятих електронних станів ( $\varepsilon_0 > \varepsilon_F$ ) і додатних значень електронної енергії ( $\varepsilon_0 - \varepsilon_F + g/2$ ), що могло би мати місце для електронного типу провідності.

[1] А.Б. Ониськів, Ю.М. Ориштин, В.П. Савчин, И.М. Стахира, И.М. Фецюх. Электронные свойства пленок моно- и субселенидов индия // *Физика и техника полупроводников*, 24(3), сс.423-426 (1990).

- [2] Й.М. Стахіра, В.П. Савчин, І.М. Фецюх. Структура, фазовий склад і фізичні властивості плівок селенідів індію // *Фізичний збірник НТ ім. Т. Шевченка*, **1**, сс.321-33 (1993).
- [3] K. Ando , A. Katsui. Optical properties and photovoltaic device applications of InSe thin films // *Thin Solid Films*, **76**(2), pp. 141-147 (1981).
- [4] Й.М. Стахіра, В.П. Савчин, І.М. Фецюх. Фазовий склад плівок селенідів індію // *УФЖ*, **36**(2), сс. 296-302 (1991).
- [5] Й.М. Стахіра, Н.К. Товстюк, В.С. Лобойко. До питання взаємодії між структурними фрагментами в плівках селенідів індію // *УФЖ*, **45**(1), сс. 72-74 (2000).
- [6] I.V. Stasyuk, Yu. Havrylyuk. Phase transitions in pseudospin-electron model with direct interaction between pseudospins // *Condensed Matter Physics*, **2**, 3(19), pp.487-494 (1999).

T.D. Krushelnytska<sup>1</sup>, Y.M. Stakhira<sup>2</sup>, N.K. Tovstyuk<sup>2</sup>

## Thermodynamics of Indium Selenides Crystallization in the Lattice Gas Model

<sup>1</sup>National University «Lvivska Politehnika», 12 Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine

<sup>2</sup>Ivan Franko Lviv National University, 50 Dragomanov Str., 79005, Lviv, Ukraine

Within the framework of pseudospin-electron model thermodynamics of the crystallization of indium selenide films of different morphology composition is described considering interaction between electron subsystem and excess indium ions. Main properties of the film crystallization of different phases are studied at the conditions of both constant chemical potential of indium,  $\mu$ , and Fermi energy of free carriers. It is found, that at certain critical  $\mu$  values, which depend both on the electron subsystem state,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F$ , and on electron-ion interaction (parameter  $g$ ) phase transition between  $In_4Se_3$  phase and  $InSe$  takes place. It is shown, that  $In_4Se_3$  phase appears at lower temperature ( $T < T_c$ ) in the case of positive values of electron energy,  $\varepsilon_0 - \varepsilon_F + g/2$ , for all occupied states ( $\varepsilon_0 < \varepsilon_F$ ), i.e., in the case when free carriers are holes.

**Key words:** thermodynamics of crystallization, pseudospin-electron model, phase transitions.