

catalytic and sorption possibilities. The photocatalytic active phase anatase was founded in all spaces. The composites showed more higher photocatalytic and sorption activities as compared with pure titanium dioxide against dyes methylene blue, tetrachlorfluoresceine and bichromate-anions which connect with its developed specific surface, formation of new types of acid centers and heterojunctions between different phases in composites. The rate of photocatalytic reactions increases with rise of substrate adsorption.

1. Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. -1995. -**85**, № 3. -P. 247—255.
2. Lin C.-F., Wu C.-H., Omm Z.-N. // J. Hazard. Mater. -2008. -**154**, № 1-3. -P. 1033—1039.
3. Houskova V., Stengl V., Bakardjieva S., Murafa N. // J. Phys. Chem. Solids. -2008. -**69**, № 6. -P. 1623—1631.

4. Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H.D. // Catal. Today. -2002. -**76**, № 2-4. -P. 235—246.
5. Houskova V., Stengl V., Bakardjieva S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. -2007. -**68**, № 5. -P. 716—720.
6. Dattaa A., Priyama A., Bhattacharyya S.N. et al. // J. Col. Int. Sci. -2008. -**322**, № 1. -P. 128—135.
7. Стрюк А.Л., Коржак А.В., Раевская А.Е. и др. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2003. -**1**, № 1. -С. 571—596.
8. Jing D., Guo L. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 23. -P. 11139—11145.
9. Antonelli D.M., Ying J.Y. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. -1995. -**34**, № 18. -P. 2014—2017.
10. Ptashko T., Smirnova N., Eremenko A. et al. // Ads. Sci. Technology. -2007. -**25**, № 1-2. -P. 35—43.
11. Andronic L., Enesca A., Vladuta C., Duta A. // Chem. Eng. J. -2009. -**152**, № 1. -P. 64—71.

Національний педагогічний університет
ім. М.П. Драгоманова, Київ

Надійшла 24.05.2011

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів (мол.), І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ ТЕЛУРИДУ СТАНУМУ

Методом термодинамічних потенціалів проведено аналіз домінуючих точкових дефектів, а також рівноважної концентрації вільних носіїв заряду та ступеня відхилення від стехіометрії SnTe у залежності від технологічних факторів двотемпературного відпалу — температури відпалу T та тиску пари халькогену P_{Te_2} . Розраховано енергії утворення моновакансій металу і халькогену.

Телурид стануму SnTe — вузькощілинний напівпровідник, із широкою областю гомогенності, повністю зміщеною на боці халькогену (~1 % ат. Te) [1]. Останнє визначає високу концентрацію вільних носіїв заряду (~ 10^{20} см⁻³) і стабільний p -тип провідності [1, 2]. Концентрація власних точкових дефектів, як і інших параметрів (енергії утворення дефекту, енергії його іонізації, зміни частоти коливань атомів в області дефекту), залежить від технологічних умов отримання та наступної високотемпературної обробки. У зв'язку з цим актуальною залишається проблема уточнення моделей точкових дефектів, що визначають основні фізико-хімічні властивості SnTe. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначаються відхиленням від стехіометрії у телуриді стануму [2].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. У даній роботі для аналізу домінуючих точкових дефектів у SnTe використано термодинамічний метод, що базується на розв'язку системи рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у системі кристал—пара.

Рівноважні концентрації точкових дефектів у кристалі при двотемпературному відпалі безпосередньо визначали з системи рівнянь, що описують рівновагу в гетерогенній багатокомпонентній системі при заданих тиску P і температурі T [3]:

$$\sum \mu_i^{s(g)} = 0, \quad (1)$$

де $\mu_i^{s(g)}$ — хімічний потенціал i -го компоненту ($i = \text{Sn}, \text{Te}$) у парі g чи кристалі s .

Хімічний потенціал газу становить [4]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (2)$$

Для визначення хімічних потенціалів дефектів, що дорівнюють хімічному потенціалу компоненту, взятому зі знаком “+” або “-”, у кристали застосовували процедуру диференціювання енергії Гіббса G по концентрації дефекту. Енергію Гіббса представляли у вигляді:

$$G = G_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_k), \quad (3)$$

де G_0 — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів; E — енергія утворення дефекту; F_{vib} — вільна коливна енергія дефекту; $[D]$ — концентрація дефекту D ; n та p — концентрації електронів та дірок; E_C , E_V — енергія дна зони провідності та стелі валентної зони; S_k — конфігураційна ентропія; S_n , S_p — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Сумування ведеться по всіх підгратках і всіх дефектах у підгратці.

Зміна вільної коливної енергії кристала при утворенні дефекту:

$$F_{vib} = \pm \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T\theta}{T}\right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (4)$$

x — кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω .

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S_k = k \ln\left(\prod W_j\right) = \sum k \ln(W_j) = \sum S_j, \quad (5)$$

де W_j — термодинамічна ймовірність j -ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (6)$$

де N_j — концентрація вузлів, у яких може утворитися дефект.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (7)$$

де

$$n = N_C e^{\mu/kT}, \quad p = N_V e^{-(\mu + E_g)/kT}, \quad (8)$$

N_C , N_V — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно; E_g — ширина забороненої зони; μ — хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] = N_C e^{\mu/kT} - N_V e^{-(\mu + E_g)/kT}. \quad (9)$$

Тоді хімічний потенціал дефект установить:

$$\mu_{D_i}^s = E_i + F_{vib,i} - kT \ln\left(\frac{N_j - \sum [D]}{[D_i]}\right) + \left[n \left(\frac{E_C}{kT} - \ln\left(\frac{N_C - n}{n}\right) \right) + p \left(\frac{E_V}{kT} + \ln\left(\frac{N_V - p}{p}\right) \right) \right] \cdot \frac{kT \cdot Z_i}{\sqrt{(\sum Z[D])^2 + 4N_C N_V \exp(-E_g/kT)}}. \quad (10)$$

Оскільки телурид стануму володіє односторонньою областю гомогенності, зміщеною у бік надлишку халькогену, основними точковими дефектами вважали вакансії телуру V_{Te} та вакансії стануму V_{Sn} . Згідно з даними роботи [1] про енергетичну структуру дефектів SnTe, вакансії металу можуть перебувати у двох зарядових станах — двократно або чотирикратно заряджені. Для знаходження рівноважної концентрації цих дефектів необхідно розв'язати систему рівнянь типу (1), де хімічний потенціал пари визначається рівнянням (2), а хімічний потенціал вакансії — рівнянням (10). Знаходження її розв'язку еквівалентно рішенням задачі мінімізації будь-якої зростаючої функції L_{min} від абсолютних величин нев'язок. Основним критерієм при виборі цієї функції є швидкість збіжності ітераційного процесу при чисельному відшукуванні мінімуму. Координатами мінімуму функції L_{min} є рівноважні значення концентрацій дефектів при заданих тиску пари телуру P і температурі відпалу T .

Згідно з [5], енергію утворення вакансій E_V розраховували за формулою:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (11)$$

Величину E_0 у роботі [5] визначають як різницю між ентальпіями сублімації та утворення сполуки з елементів при стандартних умовах. Проте ми використовували не вказану різницю, а енергії атомізації сполук E_{at} [6].

E_Z — енергія утворення нових зв'язків, яку автори [5] пропонують не обчислювати, а прийняти рівною енергії плавлення для чистих елементів, які оточують вакансію і формують нові зв'язки. Таким чином, енергія E_Z визначається як

$$E_Z = x \cdot \delta_1, \quad (12)$$

де x — кількість нових зв'язків Sn-Sn (для V_{Te}) чи Te-Te (для V_{Sn}); δ_1 — енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів Sn чи Te відповідно.

E_K у рівнянні (11) визначає енергію кулонів-

ської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^* A \cdot B}{\epsilon \cdot r} \quad (13)$$

Тут z^* — ефективні заряди атомів; ϵ — статична діелектрична проникність [7]; r — відстань між атомами одного сорту.

Четвертий та п'ятий доданки в (11) відповідають за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте в першому наближенні ціми доданками можна знехтувати [8].

Для телуриду стануму необхідні величини були прийнятими такими: $E_{at} = 5.76$ eV [2], $\delta_{Sn-Sn} = 0.07$ eV [9], $\delta_{Te-Te} = 0.18$ eV [9], $r_{Sn-Te} = 0.316$ нм [2], $r_{Sn-Sn} = 0.447$ нм [2], $\epsilon = 1170$ [2], $z_{Sn}^* = 0.76$, $z_{Te}^* = 1.24$. Ефективні заряди визначено за даними про іонність з роботи [10] за формулами: $z_{Sn}^* = N - 4 + 4\alpha_p$, $z_{Te}^* = N - 4 - 4\alpha_p$, де N — група елементу у хімічній таблиці елементів; α_p — ступінь іонності. Тоді енергії утворення вакансій металу та халькогену становлять: $H(V_{Sn}) = 3.66$, $H(V_{Te}) = 4.94$ eV відповідно.

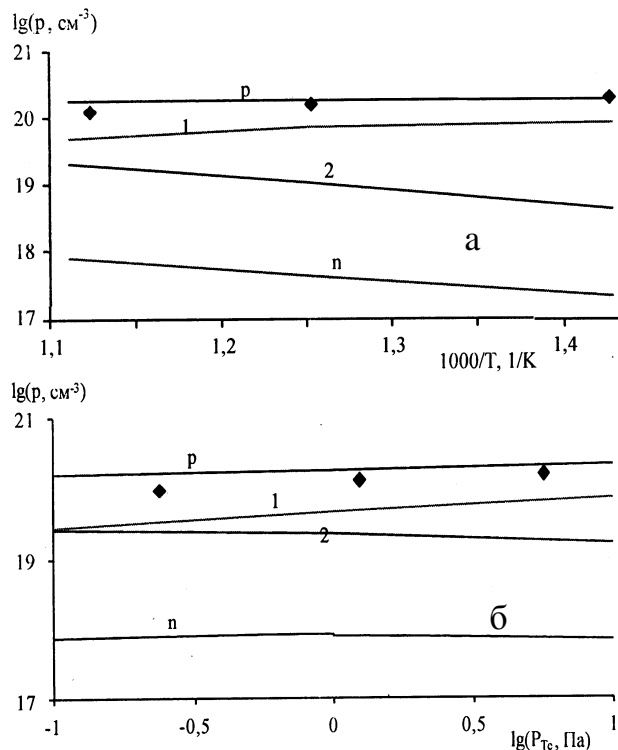
Зміну частоти коливань атомів в області вакансій, через неможливість її теоретичного чи експериментального визначення з достатньою для використання при моделюванні точністю, вважали варіаційним параметром моделі.

Використовуючи формули (1), (2), (10) та визначені енергії утворення, провели розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду у SnTe. Результати представлені на рисунку.

При енергії утворення вакансій телуру $H(V_{Te}) = 4.94$ eV їх концентрація становить приблизно 10^8 см⁻³, через що ці залежності на рисунку не наведено. Оптимальне значення зміни частоти коливань атомів в області вакансії стануму, визначене при розрахунку, становить: $\omega/\omega_0 = 0.38$ ($x = 6$).

Зауважимо, що теоретично розрахована енергія утворення вакансії стануму $H(V_{Sn})$ найбільш адекватно пояснює експериментальні дані.

ВИСНОВКИ. Таким чином, з отриманих результатів впливає наступне. Домінуючим дефектом у SnTe в досліджуваному інтервалі технологічних факторів двотемпературного відпалу є двократно іонізовані вакансії стануму V_{Sn}^{2-} . Ентальпії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах SnTe, визначені на основі термодинамічних розрахунків, становлять: $H(V_{Sn}) = 3.66$, $H(V_{Te}) = 4.94$ eV відповідно. Розраховані концентрації вільних носіїв заряду та ступінь відхилення від стехіометрії SnTe задовільно узгоджуються з експериментальними даними, що свідчить про адекватність запропонованої моделі точкових дефектів.



Залежність концентрації електронів n , дірок p і точкових дефектів ($1 - V_{Sn}^{2-}$; $2 - V_{Sn}^{4-}$) у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі від: a — температури відпалу T при тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1$ Па; b — тиску пари телуру P_{Te_2} для температури відпалу $T = 909$ К. Криві — розрахунок, точки — експеримент [1].

Залежність концентрації електронів n , дірок p і точкових дефектів ($1 - V_{Sn}^{2-}$; $2 - V_{Sn}^{4-}$) у кристалах SnTe при двотемпературному відпалі від: a — температури відпалу T при тиску пари телуру $P_{Te_2} = 1$ Па; b — тиску пари телуру P_{Te_2} для температури відпалу $T = 909$ К. Криві — розрахунок, точки — експеримент [1].

РЕЗЮМЕ. Методом термодинамических потенциалов проведен анализ доминирующих точечных дефектов, а также равновесной концентрации свободных носителей заряда и степени отклонения от стехиометрии SnTe в зависимости от технологических факторов двухтемпературного отжига — температуры отжига T и давления пара халькогена P_{Te_2} . Рассчитаны энергии образования моновакансий металла и халькогена.

SUMMARY. The method of thermodynamic potentials of the analysis of dominant point defects, as well as the equilibrium concentration of free charge carriers and the degree of deviation from stoichiometry in SnTe depending on technological factors two-temperature annealing — annealing temperature T and vapor pressure of chalcogen P_{Te_2} . Calculated the formation energy of metal and chalcogen monovacancies.

1. Шперун В.М., Фрейк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. -Івано-Франківськ: Плай, 2002.
2. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галуцук М.О. та ін. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках AB^{IV-VI} . -Івано-Франківськ: Плай, 2000.
3. Prokopiv V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. -2009. -12, № 13. -P. 412—416.
4. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинаміка, статистическая фізика і кінетика. -М.: Наука, 1972.
5. Вернер В.Д., Ничуговський Д.К. // Фізика тв. тела. -1973. -15. -С. 2012—2013.
6. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. -М.: Высш. шк., 1970.
7. Сакалас А., Янушкявичюс З. Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. -Вильнюс: Мокслас, 1988.
8. Ганина Н.В., Шмугуров В.А., Фистуль В.И. // Фізика і хімія тв. тіла. -2004. -5, № 3. -С. 430—435.
9. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. В пяти томах. -М.: Советская энциклопедия, 1988.
10. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М: Диалог-МГУ, 2000.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 02.08.2011

УДК 544 – 971: 544.31/32

Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська

СХЕМА ЗВ'ЯЗКУ МІЖ ХАРАКТЕРИСТИЧНИМИ ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ ФУНКЦІЯМИ ТА ЇХ ЗМІННИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Запропоновано схему, в якій наочно і логічно поєднані всі характеристичні термодинамічні функції та їх незалежні змінні параметри. Ця схема надає можливість встановлювати математичний зв'язок між характеристичними функціями, визначати їх частинні похідні та повні диференціали, а також записувати інші рівняння, в які входять зазначені термодинамічні характеристики.

ВСТУП. Характеристичними, як відомо, називають такі термодинамічні функції стану системи, за допомогою яких і їх частинних похідних по відповідним незалежним змінним параметрам можна просто та в явному вигляді виражати решту термодинамічних властивостей системи (P , V , T , S та інші). До зазначених функцій належать усі термодинамічні потенціали, а саме: внутрішня енергія U , ентальпія H , енергія Гельмгольца F та енергія Гіббса G .

Поняття про характеристичні функції вперше було введено в термодинаміку Массьє в 1869 році [1]. Гіббс послідовно використав їх для вирішення низки важливих термодинамічних питань і тим самим започаткував метод характеристичних функцій дослідження термодинамічних систем. Характеристичні функції і зараз відіграють значну роль у теоретичних дослідженнях різноманітних проблем термодинаміки [1, 2].

Запропоновано декілька варіантів схем, які поєднують усі зазначені термодинамічні власти-

вості, але вони характеризуються різним ступенем інформативності. За допомогою схеми, яку наведено в роботі [3], можна визначати лише співвідношення між характеристичними функціями. Конструкція, що представлена в посібнику [4], уможливує встановлення тільки параметрів, які відповідають частинним похідним характеристичних функцій. І лише так звані мнемонічний [5, 6] або термодинамічний [7] квадрати дозволяють вирішувати питання щодо написання всіх основних формул термодинаміки. Проте, на нашу думку, вони є не дуже зручними для використання і доволі складними для розуміння взаємозв'язку між усіма термодинамічними характеристиками.

Мета роботи — віднайти більш просту і зручну, ніж мнемонічний квадрат, схему поєднання характеристичних функцій та їх змінних параметрів, яка б наочно відображала зв'язок між зазначеними функціями і дозволяла записувати найважливіші рівняння, які використовують у термодинамічному методі

© Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська, 2011