

Р.І. Никируй, В.І. Потяк, О.Л. Соколов

## Параметри газодинамічного потоку пари ZnS, CdS, PbS

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: freik@pu.if.ua*

Наведено вирази для термодинамічних параметрів пари газодинамічного потоку при лінійному градієнті температури вздовж циліндричного каналу. Розраховано залежність числа Маха, коефіцієнта і результуючої швидкості конденсації, густини потоку пари, ступеня пересичення та критичного перерізу пари сульфідів кадмію, свинцю та цинку від температури випаровування матеріалу, градієнта температури вздовж стінок камери та безрозмірної координати для одержання найбільш досконалої структури.

**Ключові слова:** наноструктури IV-VI та II-VI, осадження із газодинамічного потоку пари.

*Стаття постуила до редакції 07.12.2012; прийнята до друку 15.03.2013.*

### Вступ

В останні роки особлива увага приділена вирощуванню, та синтезу напівпровідників PbS, CdS та ZnS через їх широке використання у приладових структурах сучасної електроніки [1,2,3,4,5]. Найбільш цікавими є напівпровідникові наноструктури цих матеріалів, оскільки вони проявляють особливі властивості, пов'язані із густиною станів та оптичними відгуками. Виникнення впорядкованих структур на поверхні і в епітаксійних плівках напівпровідників охоплює широке коло явищ у фізиці твердого тіла і в напівпровідниковій технології [6]. Створення нульмірних (квантових точок) і одновимірних (ниткоподібних нанокристалів) нанооб'єктів представляє інтерес як для фундаментальної фізики, так і для потенційних застосувань в електронних та оптоелектронних приладах. PbS відомий своїми якісними характеристиками при використанні в оптоелектроніці, зокрема у фотоприймачах та детекторах інфрачервоного випромінювання. Широкий спектр фізичних властивостей нанокристалічних плівок CdS та ZnS знайшов відображення в їх численному використанні при виготовленні акустоелектричних приладів (підсилювачів і детекторів ультразвуку, тензодатчиків), світлодіодів, адресних комутаторів в оптичних запам'ятовуючих пристроях, електролюмінесцентних екранів, електрооптичних елементів і т.д. [7]. Тому розробка методів синтезу і вивчення механізмів осадження нанокристалічних плівок PbS, CdS та ZnS представляє науковий і прикладний інтерес.

Враховуючи значну кількість теоретичних робіт,

важливе практичне значення мають методи одержання нанокристалічних матеріалів, які б забезпечили добре відтворення, високу ступінь керування властивостями у процесі вирощування.

Метою роботи є розрахунок параметрів пари газодинамічного потоку напівпровідникових сполук PbS, CdS та ZnS для прогнозованого керування технологічними процесами вирощування.

### I. Експеримент і теоретичні розрахунки

Для визначення оптимальних умов вирощування конденсатів у методі газодинамічного потоку пари вибирають зведені параметри процесу препарування (геометричні розміри камери, температура випаровування і градієнт температури вздовж стінок камери) та знаходять профілі вздовж стінок камери. На основі їх аналізу можна визначити ділянку камери, у якій властивості конденсатів найбільш повно задовольняють представлених до них вимог.

Нанокристали напівпровідників CdS, PbS і ZnS отримували шляхом осадження пари із газодинамічного потоку у камері циліндричної форми (діаметр  $D = 0,05$  м, довжина  $L = 0,08$  м, температура випаровування  $T_s = 923$  К, градієнт температури вздовж стінок камери  $dT_c/dx = -3 \cdot 10^3$  град·м<sup>-1</sup>) (таблиця).

Критичний переріз конденсації пари визначали із виразу [8]:

$$x_{кр} \approx [T_s(1 - \eta) + (1,3RT_s^2 / E_s) / (dT_c / dx)], \quad (1)$$

де  $E_s$  – енергія випаровування. Параметр  $\eta$  являє собою відношення енергій випаровування тонкої плівки і масивного матеріалу (таблиця).

Основні характеристики и розрахункові дані параметрів газодинамічного потоку пари сполук ZnS, CdS і PbS.

	ZnS	CdS	PbS
Енергія випаровування сполук 1-го моля речовини при 0 К, Е <sub>с</sub> , Дж·моль <sup>-1</sup>	289800	214000	286000
Молекулярна маса речовини, m, кг	0,0975	0,144	0,239
Відношення енергій випаровування плівки до масивного матеріалу, η	1	0,983	0,983
Температура пари в початковому перерізі, T <sub>1</sub> , К	646	646	646
Тиск насиченої пари, p <sub>н</sub> , Па	13,2	3,46	1,33
Густина речовини, ρ, кг/м <sup>3</sup>	8240	4825	7610
Густина насиченої пари ρ <sub>н</sub> , кг/м <sup>3</sup>	1,68·10 <sup>-4</sup>	6,4·10 <sup>-5</sup>	4,14·10 <sup>-5</sup>
Густина пари в початковому перерізі, ρ <sub>1</sub> , кг/м <sup>3</sup>	5,53·10 <sup>-5</sup>	7,87·10 <sup>-4</sup>	0,307
Тиск пари в початковому перерізі, p <sub>1</sub> , Па	3,05	0,799	0,307
Швидкість пари, u <sub>1</sub> , м/с	277,72	228,47	177,34
Витратна дія в початковому перерізі, G <sub>1</sub> , кг/с	3,1·10 <sup>-5</sup>	9,47·10 <sup>-6</sup>	4,76·10 <sup>-6</sup>
Критичний переріз, x <sub>кр</sub> , м.	0,011	0,020	0,016

Розраховували залежність відносних значень профілів газодинамічних змінних розраховуються від безрозмірної координати  $\xi = (x-x_{кр})/(L-x_{кр})$  градієнта температури вздовж стінки камери  $dT/dx$  та температури випаровування матеріалу  $T_s$ . Нормування параметрів пари проводили до їх значення в початковому газодинамічному перерізі або, що те ж саме, за їх значеннями в критичному перерізі конденсації. В інтервалі  $x_0 \leq x \leq x_{кр}$  параметри пари, яка рухається в циліндрі не змінюються.

Всі газодинамічні змінні можна однозначно виразити через число Маха (M). Для цього у роботі знайдено залежність числа Маха як функції від  $\xi$ . Рівняння  $M = M(\xi)$  має різний вигляд для двох областей:  $0 \leq \xi \leq x_{кр}$  – із врахуванням ревіпаровування пари зі стінок камери (підкладки) і  $x_{кр} \leq \xi \leq 1$  – без врахування ревіпаровування.

Розв'язок рівняння  $M = M(\xi)$  для 1-ї області із використанням розкладу у ряд Маклорена знайдено у роботах [8,9]:

$$M(\xi) = 1 + m_1 \xi + \frac{1}{2} m_2 \xi^2 + \frac{1}{6} m_3 \xi^3 + \dots, \quad (2)$$

де  $m_1, m_2, m_3$  розрахункові коефіцієнти.

Задаючи різні значення  $\xi$  (від 0 до 1) можна обчислити відповідні числа Маха.

Розрахунок коефіцієнтів конденсації  $\alpha$ , нормованих значень густини ( $\rho/\rho_1$ ), температури ( $T/T_1$ ), витрати ( $G/G_1$ ), швидкості потоку ( $u/u_1$ ) пари, результуючої швидкості конденсації ( $\omega^* = \omega/\omega_1$ ), ступеня пересичення парової фази ( $\psi$ ) проведено за виразами [8,9]:

$$\alpha = 1 - \left( \frac{1 + 0,2M^2}{1,2} \right)^3 \exp\left( -\frac{6,88\xi}{1 - 0,242\xi} \right); \quad (5)$$

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \left( \frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{2,5}; \quad (6)$$

$$\frac{p}{p_1} = \left( \frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^{3,5}; \quad (7)$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{1,2}{1 + 0,2M^2}; \quad (8)$$

$$\frac{G}{G_1} = M \left( \frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3; \quad (9)$$

$$\frac{u}{u_1} = M \sqrt{\frac{1,2}{1 + 0,2M^2}}; \quad (10)$$

$$\omega^* = \frac{\omega}{\omega_1} = 1,6 \left[ \left( \frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right) - \exp\left( -\frac{6,68}{1 - 0,242\xi} \right) \right]; \quad (11)$$

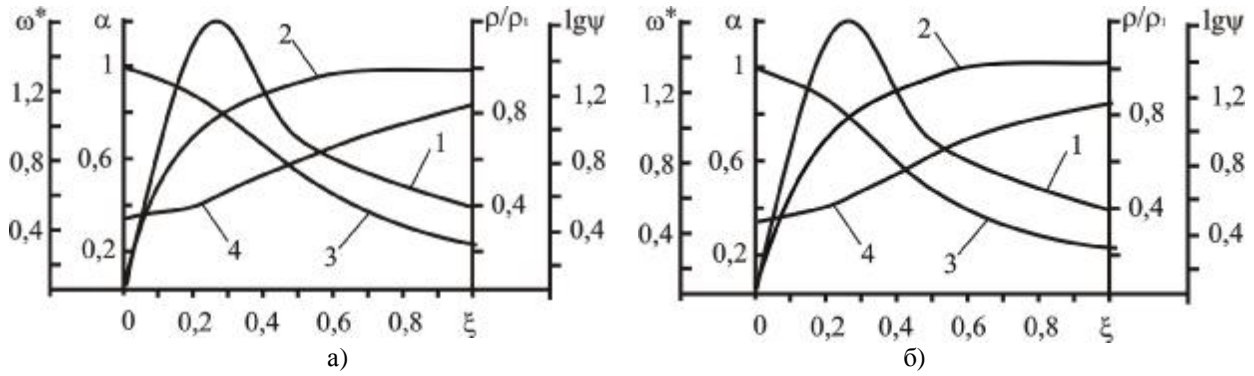
$$\psi = \frac{\rho(T)}{\rho_n(T_c)}, \quad (12)$$

тут індекс „1” вказує на значення відповідного параметру у початковому перерізі,  $\rho_n$  – густина насиченої пари при температурі стінки камери в цьому ж перерізі.

Нормуючий параметр  $\omega_1$  являє собою потік частинок пари в початковому газодинамічному перерізі.

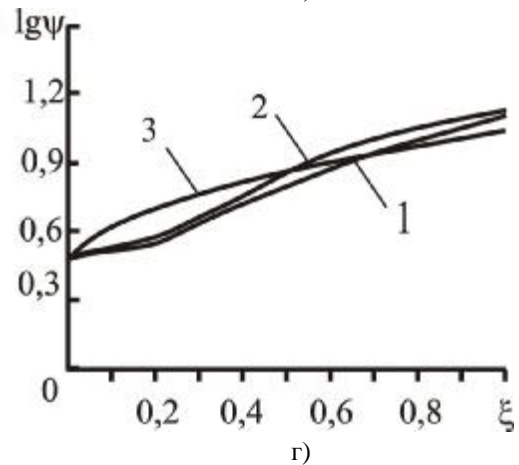
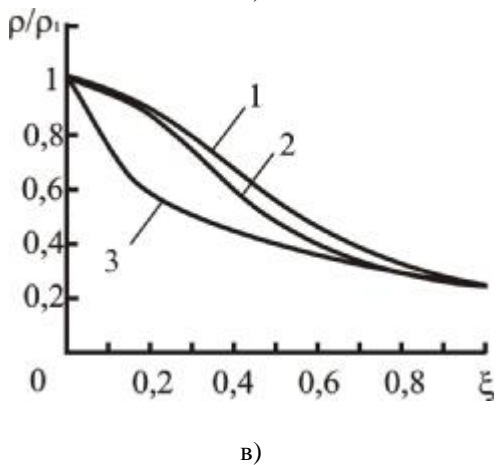
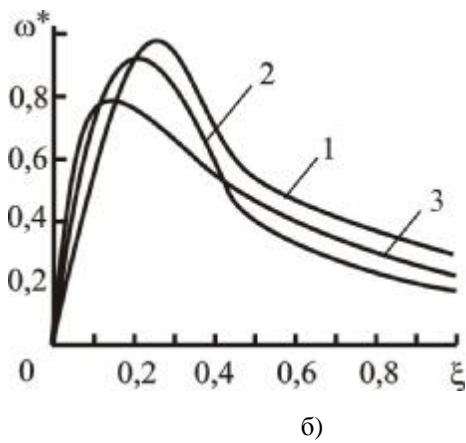
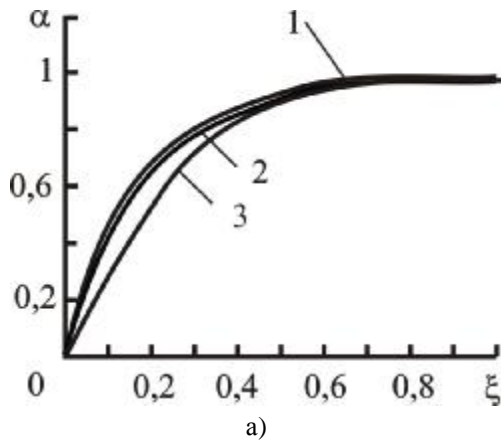
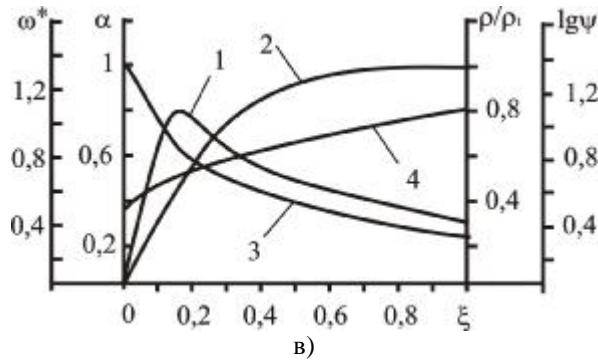
Для 2-ї області безрозмірна координата  $\xi$  та число Маха зв'язані співвідношенням [8]

$$\xi = 3,13M - 8,38 \arctg(0,447M) + 0,406. \quad (13)$$



**Рис. 1.** Профілі параметрів газодинамічного потоку пари CdS (а), PbS (б) та ZnS (в) результуючої швидкості конденсації  $\omega^*$  (1), коефіцієнта конденсації  $\alpha$  (2), нормованих значень густини потоку пари  $\rho/\rho_1$  (3) та ступеня пересичення парової фази  $\psi$  (4).

Температура випаровування  $T_s = 923$  К, градієнт температури вздовж стінок камери  $\frac{dT_c}{dx} = -3 \cdot 10^{-3}$  К/м, довжина камери  $L = 0,08$  м, діаметр  $d = 0,05$  м.



**Рис. 2.** Залежності коефіцієнта конденсації  $\alpha$  (а), результуючої швидкості конденсації  $\omega^*$  (б), нормованих значень густини потоку пари  $\rho/\rho_1$  (в) і ступеня пересичення парової фази  $\ln \psi$  (г):

1 – CdS, 2 – PbS, ( $\frac{dT_c}{dx} = 3 \cdot 10^{-3}$  К/м,  $L = 0,08$  м,  $d = 0,05$  м,  $T_s = 923$  К).

Залежність (13) є неявною відносно  $M$ , але задаючи різні  $M$ , можна розрахувати значення  $M = M(\xi)$ . У виразі швидкості результуючої конденсації для цієї області відсутній експоненційний член, пов'язаний із ревіпаруванням частинок зі стінки камери [8,9]:

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \frac{a}{1,2} \left( \frac{1,2}{1 + 0,2M^2} \right)^3.$$

## II. Результати і їх аналіз

**Профілі параметрів.** Параметри газодинамічного потоку, зв'язані з процесами масопереносу визначаються розміщенням підкладки, на якій проходить конденсація. В зв'язку з цим, на рис. 1 наведені залежності основних параметрів пари від безрозмірної координати ( $\xi$ ) для сульфура кадмію, свинцю і цинку.

Видно (рис. 1 - криві 1), що при зростанні  $\xi$  внесок ревіпарування швидко зменшується і при  $\xi \geq 0,6$  коефіцієнт конденсації стає близьким до одиниці. Тому на ділянці камери  $\xi \geq 0,6$  рух пари досить точно можна описати функцією  $M(\xi)$ , що не враховує ревіпарування зі стінок камери. При цьому можна вважати, що кожна молекула пари, що потрапила на стінку камери, конденсується на ній.

Залежність розрахованих значень результуючої швидкості конденсації  $\omega^*$  від безрозмірної координати  $\xi$  (рис. 1 – криві 2) вказує на те, що при  $\xi \approx 0,28$  для CdS (а),  $\xi \approx 0,25$  для PbS (б),  $\xi \approx 0,18$  для

ZnS (в) (що відповідає максимуму  $\omega^*$ ) отримуємо півки найбільшої товщини. При  $\xi \approx 0,6$  крива швидкості конденсації зазнає зламу, що теж, як і у випадку з  $\alpha$  свідчить про переважаючий вплив процесів конденсації над процесами

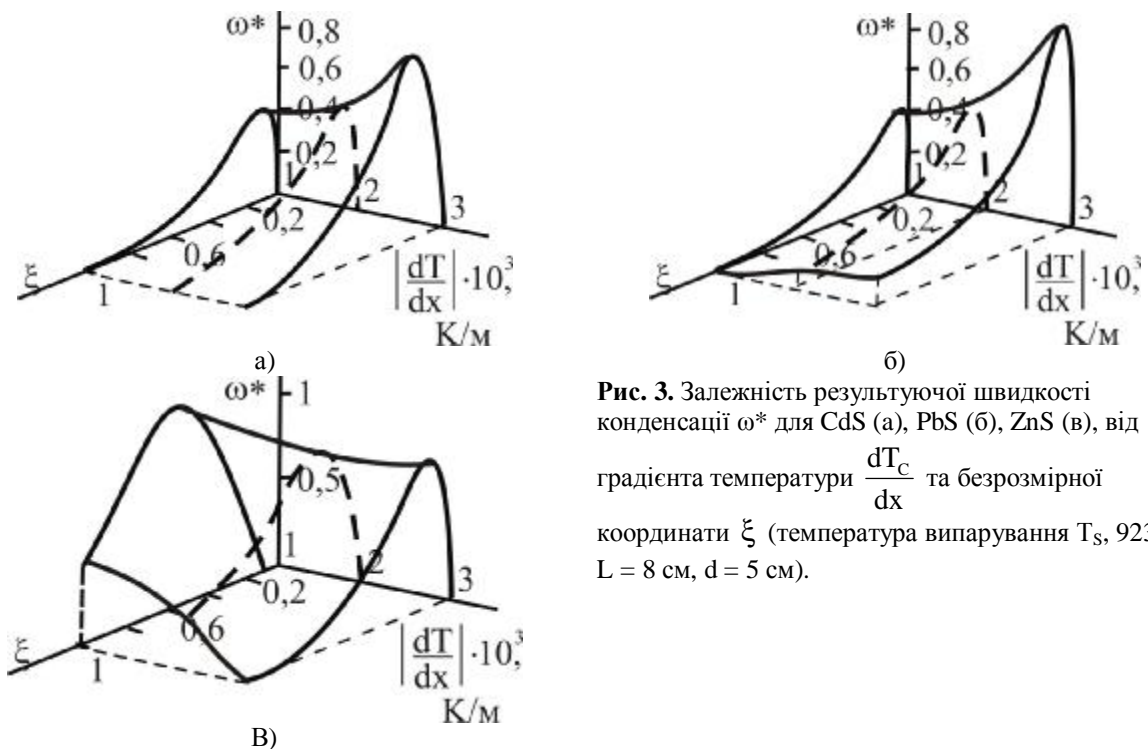
ревіпарування в області високих значень  $\xi$ .

Відносна ж густина пари характеризується максимальним значенням у точці початку конденсації ( $x = x_{кр}$ ,  $\xi = 0$ ) (рис. 1 – крива 3). Зменшення  $\rho/\rho_1$  із зростанням  $\xi$  можна пояснити тим, що за наявності у камері витратної дії (конденсації) тиск пари по мірі віддалення його від поверхні випарування зменшується, що призводить до зростання довжини вільного пробігу молекули та відповідного зменшення густини. За відповідних умов пара може розрідитися настільки, що довжина вільного пробігу  $\lambda$  стане спів розмірною із розмірами самої камери, що спричинить перетворення газодинамічного потоку в молекулярний. Аналогічним чином можна пояснити і зростання ступеня пересичення парової фази біля конденсації на підкладки (рис. 1 – крива 4).

На рис. 2 наведено залежності від безрозмірної координати коефіцієнта конденсації  $\alpha$ , швидкості результуючої конденсації  $\omega^*$ , нормованих значень густини потоку пари  $\rho/\rho_1$  і ступеня пересичення парової фази  $\ln \psi$  для сполук CdS, PbS та ZnS.

Параметри газодинамічного потоку пари залежать, у першу чергу, від температури випарування  $T_v$ , градієнта температури вздовж стінок  $\frac{dT_c}{dx}$ , а також визначається місцем

розміщення конденсуючої підкладки  $\xi$  (рис. 1,а). На ділянці  $\xi = 0$  конденсація пари відсутня ( $\alpha = 0$ ). При  $0 \leq \xi \leq 0,3$  для CdS і PbS і  $0 \leq \xi \leq 0,4$  для ZnS спостерігається різке зростання коефіцієнта конденсації  $0 \leq \alpha \leq 0,9$ . Для безрозмірної координати  $\xi \approx 1$  внесок ревіпарування зменшується і коефіцієнт наближається до одиниці



**Рис. 3.** Залежність результуючої швидкості конденсації  $\omega^*$  для CdS (а), PbS (б), ZnS (в), від градієнта температури  $\frac{dT_c}{dx}$  та безрозмірної координати  $\xi$  (температура випарування  $T_s$ , 923 К;  $L = 8$  см,  $d = 5$  см).

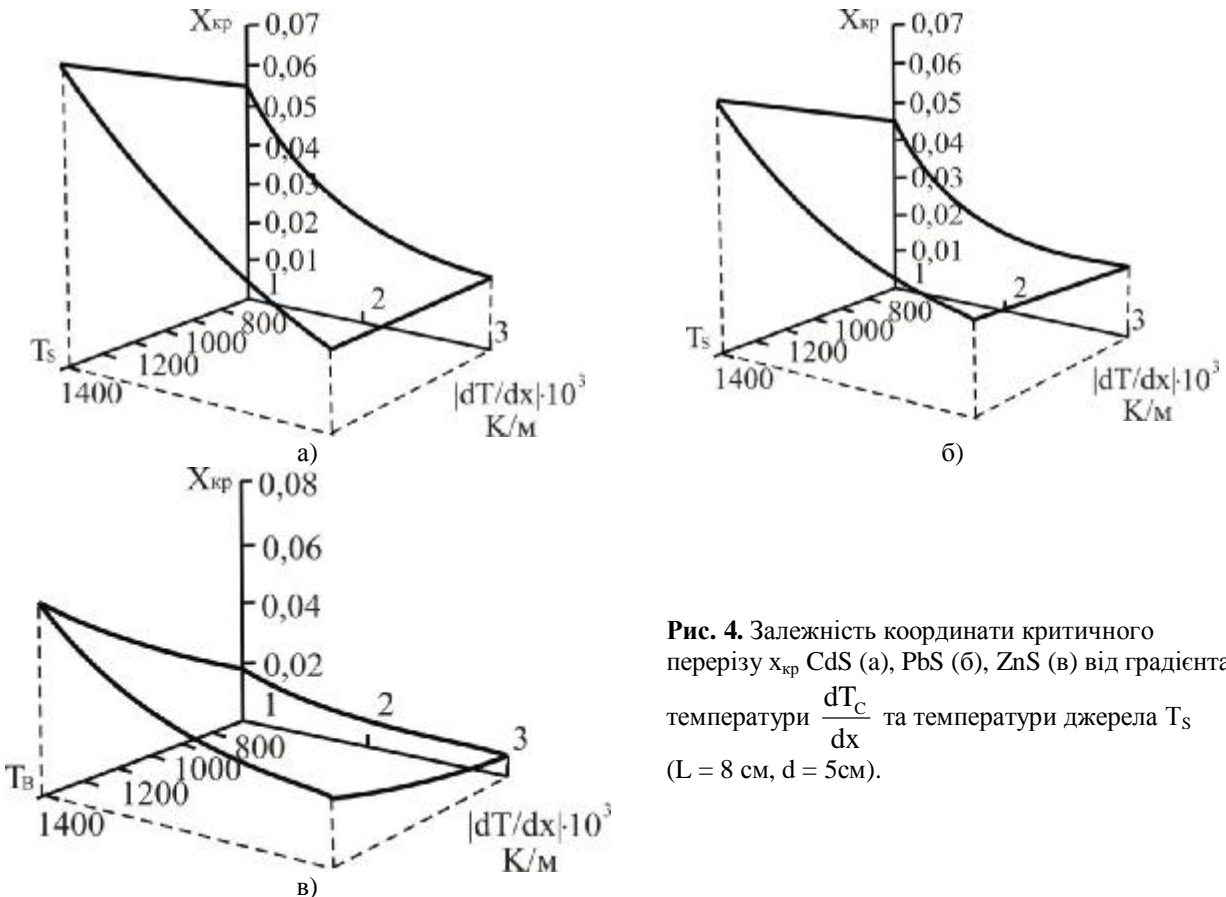
( $\alpha \approx 1,0$ ).

Деяка відмінність розподілу параметрів рухомої пари по довжині камери для цих матеріалів пов'язана, у першу чергу, з величиною енергії випаровування  $E_S$  (таблиця).

Більшою величиною енергії випаровування  $E_S$  володіє сульфід цинку та близькі значення сульфиду свинцю (таблиця), тому внесок ревіпарування в масообмін на стінках для нього є найменшим, що обумовлює максимальні значення результуючої швидкості конденсації (рис. 1,в – крива 3). При цьому, по мірі збільшення енергії випаровування, максимуми в залежностях  $\omega^*(\xi)$  від CdS до PbS і до ZnS зсуваються в область менших значень  $\xi$  (рис. 2,б). Більш наглядно така динаміка показана на рис. 3,а для CdS, 3,б для PbS та 3,в для ZnS. Подальший більш плавний спад  $\omega^*$  характерний для всіх сполук, що обумовлено зменшенням тиску пари в камері (рис. 2,в). Пара може настільки розрідитися, що газодинамічний потік перетвориться в молекулярний. Положення максимуму результуючої швидкості конденсації відповідає умовам синтезу плівок найбільшої товщини. При цьому збільшення  $\frac{dT_C}{dx}$  призводить до зсуву  $\xi_{max}$ , що відповідає максимальним значенням швидкості конденсації у області менших значень безрозмірної координати (рис. 3). Так само діє збільшення температури випаровування.

На рис. 4 наведено просторову діаграму критичного перерізу конденсації  $x_{кр}$ . Аналіз діаграм дозволяє зробити ряд важливих висновків про характер зміни параметрів пари, а також оптимальних режимів отримання плівок. Так, довжина ділянки конденсуючої підкладки  $x_{кр}$ , на якій відсутній шар конденсату, зростає як при збільшенні температури випаровування  $T_S$ , так і зменшенні градієнта температури  $\frac{dT_C}{dx}$ . Зменшення абсолютного значення градієнта сприяє більш різкому зростанню  $x_{кр}$ , ніж збільшення температури випаровування. При достатньо малих значеннях градієнта  $\frac{dT_C}{dx} = 50 \text{ К/см}$  для  $T_S = 900 \dots 1400 \text{ К}$  відстань критичного перерізу перевищує довжину камери ( $x_{кр} > L$ ) і рівноважна конденсація матеріалу проходить за межами випарної камери.

Оптимальним фізико-хімічним умовам росту плівок відповідають низькі значення ступеня пересичення парової фази  $\psi$  (рис. 2,г) і значні швидкості конденсації  $\omega^*$  (рис. 2,б) в умовах інтенсивного ревіпарування. Для сульфиду свинцю цим вимогам краще всього задовольняє інтервал зміни безрозмірної координати  $0,18 \leq \xi \leq 0,25$ . При градієнті температури  $\frac{dT_C}{dx} = 30 \text{ К/см}$  відстань від випарника, що відповідає осадженню найбільш досконаліших шарів на підкладках, складає



**Рис. 4.** Залежність координати критичного перерізу  $x_{кр}$  CdS (а), PbS (б), ZnS (в) від градієнта температури  $\frac{dT_C}{dx}$  та температури джерела  $T_S$  ( $L = 8 \text{ см}$ ,  $d = 5 \text{ см}$ ).



$x \approx 1,6$  см. Аналогічно, для сульфіду кадмію ці значення складають:  $0,22 \leq \xi \leq 0,35$  і  $x \approx 2,0$  см, для сульфіду цинку ці значення складають:  $0,11 \leq \xi \leq 0,14$  і  $x \approx 1,1$  см, відповідно

## Висновки

1. Розраховано параметри газодинамічного потоку пари (коефіцієнт конденсації  $\alpha$ , результуюча швидкість конденсації  $\omega^*$ , пересичення парової фази  $\psi$ ) для сульфідів кадмію та свинцю. Встановлено їх залежності від градієнта температури вздовж стінок камери  $dT_c / dx$ .
2. Виявлено залежність параметрів

газодинамічного потоку пари від складу сполуки, обумовлену різними значеннями базових величин – енергії випаровування, тиску і густини насиченої пари.

3. Отримано інтервали значень параметрів газодинамічного потоку пари, що відповідають оптимальним умовам осадження конденсатів PbS, CdS та ZnS.

**Никируй Р.І.** – к.ф.-м.н., доцент;  
**Потяк В.Ю.** – аспірант;  
**Соколов О.Л.** – науковий співробітник.

- [1] L. Esaki, R. Tsu. IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
- [2] S.K. Mandal, S. Chaudhuri, A.K. Pal. Thin Solid Films 357, 102 (1999).
- [3] C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoïn, J.P. Boilot. Journal of Crystal Growth 203, 486 (1999).
- [4] Fizika i himija soedinenij AIIIVI: Per. s angl. / Pod red. S.A. Medvedeva (Mir, Moskva, 1970).
- [5] P.G. Krinicyн, S.P. Popov, Ju. A. Chul'zhanov, G.M. Rylov. Tr. IV Mezhd. Konf. «Kristally: rost, svojstva, real'naja struktura, primenenie». 18-22 okt. 1999 (Aleksandrov: VNIISIMS, 1999), p. 140.
- [6] N.N. Ledencov, V.M. Ustinov, V.A. Shhukin, P.S. Kop'ev. Zh.A. Alferov, D. Bimberg. FTP 32(4), 385 (1998).
- [7] D.N. Borisenko. Poluchenie i issledovanie svojstv uglerodnyh nanomaterialov i nanokristallov shirokozonnnyh poluprovodnikov : avtoref. dis... kand. tehn. Nauk (Chernogolovka, 2005).
- [8] M.A. Lop'janko, R.I. Nikiruj, I.V. Kalitchuk. Fizika i himija tverdogo tila 7(2), 235 (2006).
- [9] Ju. Z. Bubnov, M.S. Lur'e, F.G. Staros, G.A. Filaretov. Vakuumnoe nanosenie plenok v kvazizamknutom ob#eme (Leningrad, 1975).

R.I. Nykyruy, V.Yu. Potyak, O.L. Sokolov

## Parameters Gasdynamic Flow Vapor PbS, CdS, ZnS

Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)

Shows the expression for the thermodynamic parameters of the gas-dynamic vapor stream at a linear temperature gradient along the cylindrical channel. Dependence of Mach number, velocity ratio and the resulting condensation, vapor flux density, degree of supersaturation and critical cross section pairs cadmium sulfide, lead and zinc from the evaporation temperature of the material, the temperature gradient along the chamber walls and the dimensionless coordinates to obtain the most perfect structure.